

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**TESE**

***Um Estudo de Primeiros Princípios sobre a Origem e os Mecanismos da  
Ferroeletricidade nos Compostos Multiferróicos  $RMnO_3$  ( $R=Y, Lu$ )***

***Waldeck Sotero Coutinho***

**São Cristóvão, 2016**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

***Um Estudo de Primeiros Princípios sobre a Origem e os Mecanismos da  
Ferroeletricidade nos Compostos Multiferróicos  $RMnO_3$  ( $R=Y, Lu$ )***

***Waldeck Sotero Coutinho***

*Tese de doutorado apresentada ao  
Programa de Pós-graduação em  
Física pela Universidade Federal de  
Sergipe como parte dos requisitos  
para obtenção de título de Doutor  
em Física*

*Orientador: Prof. Dr. Milan Lalic*

**São Cristóvão, 2016**

## **Agradecimentos**

Agradeço a minha família pelo apoio; ao professor Milan Lalic por me incluir neste projeto; aos membros da banca para a defesa da Tese, Prof. Adilmo Francisco (UFS- São Cristóvão), Prof. Borko Stosic (UFRPE- Recife), Prof. Roberto Rivelino (UFBA- Salvador) e Prof. Marcos Vinícius (UFS- São Cristóvão) por aceitarem o convite, bem como aos professores Joatan Rodrigues (UFS- São Cristóvão) e Nelson Salazar (UFS- São Cristóvão) por aceitarem fazer parte da banca para o exame de Qualificação; aos professores do NPGFI ( Núcleo de Pós-Graduação em Física); a FAPITEC pelo apoio financeiro; a Universidade Federal de Sergipe (UFS); aos professores do departamento de Física da UEFS, Antônio Delson, Marcelo Moret e Alexandre Carvalho pela confiança; aos colegas do grupo, Afrânio, Osmar, Tarcila e Cledson pelas discussões; aos amigos Marcos Cleison e André Paixão pelos apoios técnicos; aos funcionários pela boa convivência e apoio técnico; aos colegas Almeida, Manassés, Antônio Carlos, Leonardo, Érico, Andréia, Orahcio, Marcelo, Cláudia e Marcão pelas sugestões.

## Resumo

Os compostos  $\text{RMnO}_3$  ( $\text{R} = \text{Y, Lu}$ ) pertencentes à família das manganitas hexagonais, são cristais com propriedade magnetoeletrônica, o que os classifica como multiferróicos. Apesar de haverem muitos estudos com objetivo de revelar a origem deste fenômeno nestes materiais, ainda não se compreende bem quais os mecanismos responsáveis por tal propriedade. A questão sobre possíveis causas da distorção ferroelétrica em tais compostos desperta um interesse especial da comunidade científica. Apesar de ser muito discutida na literatura, ainda não há consenso sobre qual mecanismo está por trás de tal distorção: rehibridização do orbital  $d_{z^2}$  do Mn com o  $p_z$  do O (modelo “ $d^0$  –ness” do Mn), rehibridização entre os estados  $d_{z^2}$  de R e  $p_z$  do O (modelo “ $d^0$  –ness” de R), um efeito geométrico ou uma transferência de carga das ligações Mn-O para as R-O. A compreensão do mecanismo responsável pela propriedade ferroelétrica é necessária para a aplicabilidade dos materiais em questão, nas memórias ferroelétricas e nos dispositivos da spintrônica, por exemplo.

O objetivo do presente trabalho é reavaliar os dois primeiros possíveis mecanismos causadores do fenômeno ferroelétrico nos  $\text{RMnO}_3$  em questão. A estratégia é investigar o que ocorre nas ligações químicas Mn-O e R-O durante a transição de fase da estrutura paraelétrica para a ferroelétrica, que ocorre em altas temperaturas, sendo ambas tratadas no estado paramagnético (nos estudos anteriores elas foram sempre simuladas em baixa temperatura). Para tal finalidade foram realizados cálculos baseados na teoria de funcional da densidade (DFT) usando as mais modernas aproximações para o potencial de correlação e troca eletrônica. Com isto, foi feita uma avaliação qualitativa das ligações químicas por meio da análise de densidade de estados e dos mapas da densidade eletrônica, bem como uma análise quantitativa, topológica (utilizando teoria de Bader), da distribuição eletrônica ao longo das ligações Mn-O e R-O. Os resultados não revelaram mudança significativa na ligação Mn-O, ao contrário da R-O, na qual foi observado que os estados  $d_{z^2}$  de R e  $p_z$  do O exibem uma rehibridização após a transição de fase. Com isto, a conclusão deste trabalho é que o mecanismo que causa a distorção ferroelétrica nos  $\text{RMnO}_3$  ( $\text{R} = \text{Y, Lu}$ ) seja descrito pelo modelo “ $d^0$  –ness” do íon R.

## Abstract

The  $\text{RMnO}_3$  ( $\text{R}=\text{Y}, \text{Lu}$ ) compounds, members of the family of hexagonal manganites, are materials which exhibit strong magneto-electric coupling characteristic for multiferroic compounds. Despite the numerous studies with objective to reveal the origin of this phenomenon, the mechanism that is causing it is still not fully understood. The question that attracts special attention of scientific community is about the cause of ferroelectric distortion that occurs at certain temperatures in these materials. Although this issue is discussed in many papers, there is still no consensus what mechanism is responsible for it: (1) hybridization between the Mn  $d_{z^2}$  orbital and O  $p_z$  orbital (Mn  $d^0$  –ness model), (2) hybridization between the R  $d_{z^2}$  orbital and O  $p_z$  orbital (R  $d^0$  –ness model), (3) geometric effects or (4) charge transfer from Mn-O bonds to R-O bonds. Understanding of the mechanism that leads to ferroelectric polarization is necessary to speed application of these materials in ferroelectric memories or spintronics devices.

Objective of the present work was to evaluate the first two possible mechanisms that might cause the ferroelectric distortion in  $\text{RMnO}_3$ . Adopted strategy was to investigate what happens with the Mn-O and R-O chemical bonds after the structural phase transition from paraelectric to ferroelectric phase that occurs at high temperature, at which both phases are characterized by paramagnetic order of the Mn magnetic moments. For that purpose, the first-principles calculations based on density functional theory were carried on, with usage of the most modern exchange-correlation potentials. The chemical bonds were evaluated (1) qualitatively, by analysis of density of electronic states (DOS) and maps of electronic density along the bonds, and (2) quantitatively, in terms of topological analysis of Bader. The results revealed that no significant change occurred with Mn-O bonds, while the R-O bonds were affected by phase transition in the sense that R  $d_{z^2}$  and O  $p_z$  orbital exhibited enhanced hybridization in the ferroelectric phase. Therefore, the present study substantiates the R  $d^0$  –ness mechanism as the probable cause of ferroelectric distortions in  $\text{RMnO}_3$  compounds.

## **Lista de Siglas**

AFM-G - Antiferromagnetismo tipo G  
AFM-NC - Antiferromagnetismo não colinear  
DFT - Density Functional Theory  
DOS - Density of States  
FE - Ferroeletricidade  
FP – LAPW - Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave  
GGA - Generalized Gradient Approximation  
h-YMO -  $\text{YMnO}_3$  hexagonal  
h-LMO -  $\text{LuMnO}_3$  hexagonal  
LDA - Local Density Approximation  
NM - Não magnético  
PDOS - Partial DOS  
PE - Paraeletricidade  
PM - Paramagnetismo  
PC - Ponto crítico  
TB – mBJ - Tran-Blaha modified Becke-Johnson  
TDOS - Total DOS

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>9</b>
1.1	<i>Introdução aos Aspectos Teóricos e às suas Aplicações Metodológicas .....</i>	<i>9</i>
1.2	<i>Paraeletricidade e Ferroeletricidade .....</i>	<i>11</i>
1.3	<i>As Manganitas <math>RMnO_3</math>.....</i>	<i>12</i>
1.4	<i>Mecanismos de Ferroeletricidade nas Manganitas h-RMO (<math>R = Y, Lu</math>) .....</i>	<i>13</i>
1.5	<i>Proposta.....</i>	<i>16</i>
1.6	<i>Organização do Trabalho .....</i>	<i>17</i>
	<b>Parte I – Metodologia Empregada .....</b>	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e o Método de Funções de Base FP-LAPW.....</b>	<b>19</b>
2.1	<i>O Hamiltoniano.....</i>	<i>19</i>
2.2	<i>Teoria do Funcional de Densidade (DFT).....</i>	<i>20</i>
2.2.1	<i>Teoremas de Hohenberg-Kohn.....</i>	<i>20</i>
2.2.2	<i>Equações de Kohn-Sham.....</i>	<i>21</i>
2.2.3	<i>Funcionais Energia de Correlação e Troca .....</i>	<i>24</i>
2.2.4	<i>Funcionais Potenciais de Correlação e Troca .....</i>	<i>25</i>
2.2.5	<i>Resolução das Equações de Kohn- Sham .....</i>	<i>27</i>
2.3	<i>Método FP-LAPW.....</i>	<i>28</i>
<b>3</b>	<b>Teoria Quântica de Bader: Uma Análise Topológica .....</b>	<b>30</b>
3.1	<i>Análise Topológica de uma Função Escalar .....</i>	<i>30</i>
3.1.1	<i>Pontos Críticos e suas Classificações .....</i>	<i>30</i>
3.1.2	<i>Campo Vetorial de uma Função Escalar.....</i>	<i>34</i>
3.2	<i>Análise Topológica da Densidade de Carga.....</i>	<i>35</i>
3.2.1	<i>Pontos Críticos da Densidade de Carga .....</i>	<i>36</i>
3.2.2	<i>O Campo Vetorial da Densidade de Carga .....</i>	<i>37</i>
3.2.3	<i>A Região de um Átomo Ligado.....</i>	<i>38</i>
3.2.4	<i>Interações Atômicas .....</i>	<i>38</i>
	<b>Parte II - Aplicação Metodológica: Estudo da Origem Ferroelétrica dos Compostos h-YMO e h-LMO ...</b>	<b>41</b>
<b>4</b>	<b>Mecanismo de Ferroeletricidade do h-YMO.....</b>	<b>42</b>
4.1	<i>Estruturas Cristalinas nas Fases Paraelétrica e Ferroelétrica .....</i>	<i>42</i>
4.2	<i>Detalhes dos Cálculos.....</i>	<i>44</i>
4.3	<i>Aproximação Não Magnética (NM).....</i>	<i>46</i>
4.3.1	<i>Propriedades Estruturais .....</i>	<i>46</i>
4.3.2	<i>Densidade de Estados .....</i>	<i>48</i>
4.3.3	<i>Mapas das Densidades Eletrônicas .....</i>	<i>52</i>
4.3.4	<i>Análise de Bader.....</i>	<i>55</i>
4.4	<i>Aproximação Magnética (AFM-G) .....</i>	<i>57</i>
4.4.1	<i>Propriedades Estruturais .....</i>	<i>57</i>
4.4.2	<i>Densidade de Estados Eletrônicos .....</i>	<i>59</i>
4.4.3	<i>Mapas das Densidades Eletrônicas .....</i>	<i>62</i>
4.4.4	<i>Análise de Bader.....</i>	<i>65</i>

4.5	<i>O Efeito térmico sobre as Densidades Eletrônicas</i> .....	66
<b>5</b>	<b>Mecanismo de Ferroeletricidade do h-LMO</b> .....	<b>68</b>
5.1	<i>Estruturas Cristalinas nas Fases Paraelétrica e Ferroelétrica</i> .....	68
5.2	<i>Detalhes dos Cálculos</i> .....	69
5.3	<i>Aproximações Não Magnética (NM) e Magnética (AFM-G)</i> .....	70
5.3.1	Propriedades Estruturais .....	70
5.3.2	Densidade de Estados .....	73
5.3.3	Mapa das Densidades Eletrônicas .....	77
5.3.4	Análise de Bader.....	79
<b>6</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b> .....	<b>81</b>
	<b>Artigos Publicados</b> .....	<b>83</b>
	<b>Referências</b> .....	<b>84</b>



# 1 Introdução

## 1.1 Introdução aos Aspectos Teóricos e às suas Aplicações Metodológicas

Um sistema tal como átomo, molécula ou sólido é constituído de uma quantidade,  $N_p$ , de partículas carregadas (dada pela quantidade total de núcleos e elétrons). Suas propriedades podem ser determinadas por meio da resolução da equação de Schrödinger. No entanto, para muitas partículas isto é impraticável. Por consequência disto, o Hamiltoniano é sujeito a uma aproximação, a chamada aproximação de Born-Oppenheimer [1,2]. Mesmo assim, o problema de muitos corpos permanece impossível ser resolvido, em razão de que nas interações eletrônicas as coordenadas dos elétrons são acopladas. Isto foi solucionado, em princípio, pela chamada teoria de Hartree-Fock [1]. Nesta, faz-se uso de uma aproximação de elétrons independentes com termo de troca eletrônica incluído pela função de onda escrita como um determinante, o chamado determinante de Slater. Neste caso, o termo de correlação eletrônica não é considerado e, portanto, a teoria de Hartree-Fock só é aplicável para descrever propriedades de sistemas em que os efeitos de correlação eletrônica são desprezíveis. Para os sólidos, cujo efeito é bastante significativo, o problema de muitos corpos foi contornado pela Teoria do Funcional de Densidade, DFT (Density Functional Theory) [2,3,4,5], na qual é possível transferir o papel da função de onda (de  $3N_e$  variáveis eletrônicas mais  $N_s$  variáveis de spin) para a densidade eletrônica (de 3 variáveis apenas). Neste caso, é por meio desta densidade, atuando como a nova grandeza fundamental, que as propriedades de um sistema são determinadas. A natureza matemática da DFT, baseada no cálculo variacional, a restringe ao estado fundamental, em teoria, mas na prática isto não ocorre, a rigor. Ela pode ajudar, também, a resolver problemas em temperaturas diferentes de 0K em muitos casos.

Antes da DFT, Thomas e Fermi já haviam estabelecido a energia total de um sistema (para o qual eles consideraram, supostamente, um gás homogêneo de elétrons não interagentes) como um funcional da densidade eletrônica [6,7]. O efeito de troca foi incluído por Dirac. É uma aproximação cuja energia cinética não era determinada com precisão e não foram incluídos os efeitos de correlação eletrônica. Por outro lado, a DFT possibilita obter uma energia cinética melhor e incluir tais efeitos [1], uma vez que nela os elétrons do sistema são interagentes como ocorre no caso realístico. Tal teoria é suportada pelos trabalhos de Hohenberg e Kohn [3]. Uma descrição para o funcional energia de correlação e troca, previsto por seus teoremas, foi uma tarefa realizada por Kohn e Sham, que foram mais além: eles

estabeleceram, também, uma estratégia que, em virtude da qual, pode-se realizar um cálculo autoconsistente [4], por meio do qual o sistema é tratado com uma energia cinética precisa. O funcional mencionado foi construído com base numa aproximação de densidade local, LDA (“Local Density Approximation”) [4,6]. A LDA foi útil para o desenvolvimento de outras técnicas de aproximação para funcionais de correlação e troca, tal como a chamada aproximação de gradiente generalizado, GGA (“Generalized Gradient Approximation”) [1,6,8].

O cálculo autoconsistente é realizado com o emprego das chamadas equações de Kohn-Sham. A sua precisão depende da escolha adequada de um conjunto de funções de base, em termos das quais, representam-se os chamados orbitais de Kohn-Sham. Alguns exemplos são os LCAO (“linear combination of atomic orbitals”), PPW (“pseudo-potential plane waves”), LMTO (“linear muffin-tin orbitals”) e FP-LAPW (“full-potential linear augmented plane waves” [9,10]) [7]. O método FP-LAPW é um dos mais precisos e é o que será tratado no presente trabalho.

O formalismo de Hohenberg e Kohn é essencial para uma teoria quântica desenvolvida em termos das propriedades topológicas da densidade eletrônica dos materiais, a teoria de Bader [11]. A região ocupada por um átomo ligado e as ligações químicas em um dado composto podem ser estudadas em termos destas propriedades, as quais são estabelecidas pelos chamados pontos críticos, nos quais o gradiente da densidade eletrônica é nulo. Portanto, estes pontos são fornecidos pelo campo vetorial da densidade de carga. Os seus tipos (máximo, mínimo ou sela) são determinados por matrizes Hessianas (associadas aos mesmos) aplicadas a um problema de autovalor. Mostra-se que em uma distribuição eletrônica pode-se formar quatro tipos possíveis de pontos críticos. Contudo, apenas alguns destes são suficientes para determinar as fronteiras de um átomo ligado para defini-lo.

Neste trabalho, a metodologia descrita acima é empregada para estudar os compostos  $\text{RMnO}_3$  ( $R = \text{Y, Lu}$ ) com a finalidade de investigar a natureza ferroelétrica dos mesmos. Assim, aplicamos o método FP-LAPW [10] (baseado na DFT) para fornecer a densidade eletrônica, necessária nos cálculos referentes à análise de Bader (baseada na teoria quântica de Bader). Ambos os cálculos são realizados no código computacional WIEN2k [12].

## 1.2 Paraeletricidade e Ferroeletricidade

Um material que apresenta centro de cargas positivas coincidente com o das negativas é dito centrossimétrico. Isto se deve às suas ligações químicas apolares, nas quais não se formam os chamados dipolos elétricos (que é proveniente da separação entre cargas opostas), a menos da aplicação de um campo elétrico externo,  $\vec{E}_{ext}(\vec{r})$  com resposta linear (ou seja, ao cessar o  $\vec{E}_{ext}(\vec{r})$ , os dipolos elétricos se desformam). Neste caso, diz-se que o material tem uma propriedade chamada paraeletricidade (PE) [13].

Por outro lado, um material que apresenta centro de cargas positivas não coincidente com o das negativas é dito não centrossimétrico. Isto se deve às suas ligações químicas polares, nas quais há formação de dipolos elétricos naturalmente, os quais são ditos intrínsecos. Eles também podem ser induzidos pela aplicação de um  $\vec{E}_{ext}(\vec{r})$ , com resposta não linear. Assim, diz-se que os seus dipolos são permanentes e, por isto, ele tem uma propriedade chamada ferroeletricidade (FE) [13].

A grandeza física diretamente associada aos dipolos elétricos é o momento de dipolo elétrico,  $\vec{p}$ , o qual é definido como

$$\vec{p} = |q| \cdot \vec{d}, \quad (1.1)$$

em que  $\vec{d}$  é a distância entre as cargas  $q$  opostas. Os dipolos elétricos modificam o meio com um campo elétrico gerado, que é escrito em termos do momento de dipolo elétrico, tal que é

$$\vec{E}_d(\vec{r}) = -\frac{\vec{p}}{4\pi\epsilon_0 r^3}. \quad (1.2)$$

$\vec{E}_d(\vec{r})$  tem um sentido que se opõe ao de  $\vec{p}$ , sendo que suas direções são as mesmas.

Se os dipolos elétricos são sujeitos a um  $\vec{E}_{ext}(\vec{r})$ , os  $\vec{p}$  se orientam com mesma direção e sentido de  $\vec{E}_{ext}(\vec{r})$ . Assim,  $\vec{E}_d(\vec{r})$  se opõe a  $\vec{E}_{ext}(\vec{r})$ . Deste modo, o campo elétrico  $\vec{E}_{ext}(\vec{r})$  é atenuado em um meio que não possui centro de simetria.

Uma possível aplicação deste fenômeno pode ser um caso em que é desejável a redução da corrente elétrica em um sistema eletrônico em uma dada circunstância. Para isto, a simetria das redes cristalinas do material deve ser quebrada, caracterizando a fase FE.

Existem situações em que isto pode ocorrer naturalmente, como, por exemplo, a mudança de temperatura. Esta é uma razão termodinâmica (macroscópica). Conhecendo as razões microscópicas, tal alteração pode ocorrer em temperaturas bem definidas para materiais sintetizados.

Na situação real, os materiais apresentam ligações polares e apolares. Assim, ao serem sujeitos a um  $\vec{E}_{ext}(\vec{r})$ , os  $\vec{p}$  intrínsecos, das ligações polares, se orientam e os induzidos respondem linearmente ou não linearmente.

Se for considerado um volume,  $V$ , a resultante de todos os momentos de dipolos elétricos em  $V$ , se define como polarização elétrica,  $\vec{P}$ , por meio da qual se define o deslocamento elétrico  $\vec{D}$ . Este, em um meio material, tem a mesma função do campo elétrico no vácuo e ele é descrito por

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E}_{ext}(\vec{r}) + \vec{P} \quad (1.3)$$

### 1.3 As Manganitas $\text{RMnO}_3$

Quando os cristais  $\text{RMnO}_3$  são crescidos, eles podem cristalizar-se em uma estrutura ortorrômbica (se  $R$  for de raio iônico relativamente grande, tal como os elementos terras-raras da faixa La-Dy dos lantanídeos ou o não metal Bi) ou hexagonal (se  $R$  for de raio iônico relativamente pequeno, tal como os elementos terras-raras da faixa Ho-Lu dos lantanídeos e os Y e Sc) [14]. Nas estruturas ortorrômbicas são formados octaedros  $\text{MnO}_6$ , os quais, adicionados a outras peculiaridades, as caracterizam como estruturas de perovskita. Por outro lado, nas hexagonais formam-se bpirâmides  $\text{MnO}_5$ .

As manganitas  $\text{RMnO}_3$  hexagonais (sendo abreviada por h-RMO) passam por uma transição de fase estrutural em uma temperatura  $T_s$  um pouco acima de 1200K [15]. Acima de  $T_s$  estes cristais apresentam estrutura centrossimétrica de grupo espacial  $P6_3/mmc$  e abaixo, não centrossimétrica de grupo espacial  $P6_3cm$ . A primeira é paraelétrica e a segunda é ferroelétrica, uma vez que a distorção estrutural promove uma ferroeletricidade no composto, apenas abaixo de uma temperatura de Curie  $T_c \sim 570\text{-}990\text{K}$ . Além disto, como se sabe, em altas temperaturas os momentos magnéticos dos íons magnéticos dos compostos são dispostos aleatoriamente, o que caracteriza um estado paramagnético (PM). Tais momentos se ordenam em temperaturas abaixo da de Néel,  $T_N$ .

Os momentos magnéticos dos íons  $\text{Mn}^{3+}$  nos cristais h-RMO formam um arranjo antiferromagnético não colinear (AFM-NC) abaixo de  $T_N \sim 70\text{-}120\text{K}$  [16], com spins do Mn orientados em um arranjo triangular [17]. Assim, toda faixa de temperaturas de PE e uma parte da de FE é abrangida pela de PM e a outra de FE, pela de AFM-NC. Portanto, estes compostos apresentam FE e AFM-NC simultaneamente abaixo de  $T_N$  [18], o que os caracterizam como materiais multiferróicos [19,20] do tipo magnetoelétricos. Um material com esta propriedade apresenta uma vasta aplicabilidade [21]: a sua ferroeletricidade é útil, por exemplo, em transdutores, atuadores, capacitores e memórias ferroelétricas; o seu magnetismo é aplicável, por exemplo, em magnetorresistividade colossal, válvulas magnéticas e transístores de spin; o acoplamento entre estas duas propriedades é útil, por exemplo, em elementos de memórias de múltiplos estados.

O acoplamento magnetoelétrico nos h-RMO também é de interesse tecnológico para projetos de novos dispositivos eletrônicos. Contudo, este comportamento, na maior parte das vezes ocorre em temperaturas abaixo da ambiente. Devido a isto, existe um interesse científico no sentido de compreender os mecanismos que regem tal fenômeno para assim levar este conhecimento para o laboratório com a finalidade de sintetizar novos materiais, possíveis de serem utilizados na prática.

#### 1.4 Mecanismos de Ferroeletricidade nas Manganitas h-RMO ( $R = Y, Lu$ )

Em geral, a ferroeletricidade nos compostos de estrutura de perovskita é causada, principalmente, por dois tipos de mecanismos químicos: a chamada atividade estequiométrica de um par de elétrons  $s$  e o chamado critério “ $d^0$  –ness”. O primeiro envolve a presença de um orbital  $s^2$  (chamado “lone pair”) como ocorre, por exemplo, no  $\text{BiFeO}_3$ , em que o orbital  $6s^2$  do Bi promove uma distorção ferroelétrica neste composto [22]. O segundo envolve a presença de orbitais  $d$  desocupados do íon ativo (o cátion central do octaedro) no composto. Este ocorre, por exemplo, no caso do  $\text{BaTiO}_3$  [23]: uma hibridização dos orbitais vazios dos cátions centrais, Ti, com os orbitais  $p$  dos ânions oxigênicos, O, vizinhos, promovem o chamado deslocamento “off-center” (ou distorção ferroelétrica), em que o íon ativo é deslocado da sua posição central no octaedro  $\text{TiO}_6$  da perovskita. Este fato leva a uma formação de dipolos elétricos permanentes no composto. No caso das manganitas hexagonais, a situação é diferente.

No que se refere ao  $\text{YMnO}_3$  hexagonal (sendo abreviado por h-YMO), é um material que apresenta uma  $T_s \sim 1220\text{K}$  [15],  $T_N \sim 70\text{K}$  (cuja ordem magnética abaixo desta é AFM-NC [24]) e  $T_c \sim 913\text{K}$  [25]. Portanto, abaixo de  $T_N$ , o h-YMO é um multiferróico magnetoelétrico, com ampla aplicabilidade [26].

Em relação à ferroeletricidade neste material, os mecanismos causadores da mesma têm sido objeto de muitos debates [14,27,28,29]. O orbital 3d do Mn em uma estrutura hexagonal é desdobrado em um estado de singlete  $a_{1g}$  ( $d_{z^2}$ ) desocupado e dois de dupletos,  $e_{1g}$  ( $d_{yz}/d_{zx}$ ) e  $e_{2g}$  ( $d_{xy}/d_{x^2-y^2}$ ) ocupados, conforme verificado em um cálculo de primeiros princípios [27]. Com isto, uma conclusão possível (por analogia aos mecanismos da ferroeletricidade nas perovskitas) foi a de que as hibridizações entre os orbitais  $d_{z^2}$  vazios dos Mn e  $2p_z$  ocupados dos O seriam a causa da ferroeletricidade no h-YMO, após a transição de fase PE-FE. Portanto, neste caso um critério  $d^0$ -ness do Mn seria aplicável. No entanto, uma combinação de difração de raios X em monocristais, através de análises de estruturas e cálculos baseados em DFT, incluindo contribuições de espalhamentos anômalos, revelaram que não ocorre nenhum deslocamento do Mn do centro da bipirâmide e nenhuma mudança da carga efetiva de Born do íon de Mn ou do Y [28]. Além disso, o fato da estrutura do h-YMO ser apenas parecida com uma perovskita não garante o critério “ $d^0$ -ness” do Mn. Outra contraposição a esta ideia é que foi observado em um processo de dopagem que mesmo com uma substituição do Mn pelo Ga (alterando a ocupação  $3d^4$  para  $3d^{10}$ ), em que não seria possível a aplicação do critério “ $d^0$ -ness”, o composto continuou apresentando distorção ferroelétrica [30]. Em outra ocasião foi verificada uma inclinação da bipirâmide acompanhada de um deslocamento do Y em relação a seus O dos ápices [28]. Com isto, foi proposto que a causa da ferroeletricidade seria um efeito geométrico. Mas, a inclinação ocorre durante a transição de fase estrutural (em  $T_s \sim 1258\text{K}$  [31]), muito distante da temperatura de transição PE-FE (em  $T_c \sim 930\text{K}$ ). Em uma pesquisa posterior, foi realizada uma investigação da estrutura eletrônica do h-YMO por meio da técnica de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) dependente da polarização, com a qual se concluiu que a origem da ferroeletricidade neste material seria uma hibridização entre os orbitais 4d do Y e 2p do O, ou seja, um mecanismo  $d^0$ -ness do Y [14]. Este é um fato que Aken et al não atribuiu a uma hibridização, mas preferiu atribuir a um efeito eletrostático porque a ligação Y-O indicava ser quase iônica, uma vez que não foi verificada anomalia na carga efetiva de Born [28]. Por outro lado, nos trabalhos de Cho et al há um indicativo desta anomalia, o que reforça o critério  $d^0$ -ness do Y [14]. Uma investigação da distribuição de densidade eletrônica do h-YMO nas fases

paraelétrica e ferroelétrica foi realizada utilizando análises de dados de difração de pó de radiação síncrotron de alta temperatura, por meio do método de entropia máxima (MEM) e ajuste de padrão baseado no MEM combinado com o método Rietveld [32]. Os resultados sustentam o critério  $d^0$ -ness do Y. Com base em resultados obtidos do espectro de faixa próxima de absorção de raios X do h-YMO foi proposto que a ferroeletricidade neste material é causada por uma transferência de carga das ligações Y-O (de estados hibridizados 4d do Y e 2p do O) para a ligação Mn- O ( de estados hibridizados 3d do Mn e 2p do O) [29].

Mesmo com a maior parte dos trabalhos atuais apoiando o critério “ $d^0$  –ness” do Y [14,32], os resultados ainda não são suficientes para consolidá-lo. Outra razão é o fato de haver a proposta da ferroeletricidade no composto em questão como causa de uma transferência de carga das ligações Y-O para a ligação Mn- O [29], mais atual e não refutada, embora ainda não apoiada em pesquisas baseadas em quaisquer outros métodos.

No que se refere ao  $\text{LuMnO}_3$  hexagonal (sendo abreviado por h-LMO), assim como o h-YMO, é um material multiferrítico magnetoelétrico [19,20] com acoplamento AFM-NC e FE, sendo que neste caso  $T_s \sim 1290\text{K}$  [15],  $T_N \sim 90\text{K}$  e  $T_c \sim 750\text{K}$  [33,34].

O h-LMO é bem similar ao h-YMO, com exceção de que o Lu, de raio iônico menor do que o Y, promove uma maior inclinação da bípírmide  $\text{MnO}_5$  no composto [35]. Devido a isto, o h-LMO apresenta maior polarização elétrica do que o h-YMO [36].

Um estudo empírico das distribuições de densidades eletrônicas do composto h-LMO nas fases PE e FE apontaram que o seu mecanismo de ferroeletricidade é descrito pelo modelo “ $d^0$ -ness” do Lu [37], assim como ocorre com o h-YMO [14,27,28,34]. Mais recentemente, foi realizado um estudo, também, acerca da origem ferroelétrica do cristal, com base em cálculos de primeiros princípios [38]. Neste, investigou-se as propriedades eletrônicas (por meio da densidade de estados eletrônicos, DOS) e as de ligação (por meio da DOS, das análises dos mapas das densidades eletrônicas e das análises quantitativas de Bader como contribuição nossa originada do trabalho presente). Os resultados sustentam o modelo “ $d^0$ -ness” do Lu. Para tanto, foram realizadas duas aproximações extremas: (1) considerando os íons magnéticos, Mn, sem momento magnético e (2) considerando que o ordenamento antiferromagnético dos momentos magnéticos de Mn são do tipo G [39]. No primeiro caso, sendo chamado aproximação não magnética (NM), não existe interação de troca, enquanto no segundo, sendo chamado aproximação antiferromagnética tipo G (AFM-G), a interação de troca é mais forte do que quando o composto encontra-se no estado PM. Embora as duas situações não correspondam a realidade, elas podem, convenientemente e logicamente, guiar para as conclusões que são confiáveis.

## 1.5 Proposta

Para contribuir ou, se for o caso, contrapor à consolidação do critério  $d^0$ -ness do Y e Lu nos compostos h-YMO e h-LMO, respectivamente, empregamos um procedimento diferente para estudar a origem da ferroeletricidade nos mesmos. Assim, investigamos o que ocorre com as ligações Y-O e Lu-O nos seus cristais correspondentes, bem como as Mn-O após uma transição de fase PE-FE por meio de um cálculo de primeiros princípios. Tratamos ambas as fases em altas temperaturas, no limite da transição, onde os compostos são PM nas duas situações. Com isto, fizemos cálculos de propriedades eletrônicas (por meio da DOS) e de ligação (por meio da DOS, da análise do mapa das densidades eletrônicas e de Bader) com as aproximações NM e AFM-G para o h-YMO. Também realizamos cálculos de propriedades de ligação (por meio da análise de Bader) para ambas as aproximações no que se refere ao h-LMO. Outra novidade é que empregamos o potencial de Becke-Johnson modificado por Tran-Blaha (TB-mBJ) para tratar os efeitos de correlação e troca, o qual resulta em uma melhor descrição do gap do que os funcionais LDA e GGA, como tem-se mostrado em várias classes de semicondutores e isolantes [40,41,38].

Além dos compostos mencionados acima, realizamos um estudo acerca dos  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{LaCrO}_3$  e  $\text{LaMn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ , o qual ainda não foi concluído e, portanto, não incluído neste trabalho. Com os dois primeiros, realizamos cálculos de estrutura eletrônica utilizando funcionais mais modernos e mais apropriados. Com o terceiro, realizamos cálculo de estrutura eletrônica e estamos procurando descobrir o tipo de ordenamento que causa o momento magnético líquido obtido em nossos cálculos, apontados por experimentos, e compreender os mecanismos que levam a isto, bem como a mudança do caráter isolante dos compostos puros para o semicondutor quando substituí 50% de Mn por 50% de Cr em  $\text{LaMnO}_3$ .



## 1.6 Organização do Trabalho

O trabalho vigente é dividido em duas partes: na primeira (composta pelos capítulos 2 e 3) é realizada uma abordagem sobre a metodologia à empregar no estudo dos materiais desejados, os h-YMO e h-LMO; na segunda (composta pelos capítulos 4 e 5) é efetivado tal emprego metodológico. Portanto, no capítulo 2 é realizada a abordagem da DFT e o método FP-LAPW. O capítulo 3 é dedicado ao formalismo de Bader. Nos capítulos 4 e 5 são feitas as análises das propriedades ferroelétricas do h-YMO e do h-LMO, respectivamente. Por último no capítulo 6 são exibidas as conclusões e perspectivas.

## **Parte I – Metodologia Empregada**

## 2 Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e o Método de Funções de Base FP-LAPW

### 2.1 O Hamiltoniano

As propriedades de um sistema atômico, os quais são constituídos de elétrons e núcleos, bem como as dos cristais e das moléculas, podem ser determinadas por meio do formalismo da Mecânica Quântica. Neste, a equação que rege a dinâmica dos sistemas referidos é a chamada equação de Schrödinger independente do tempo, que é estabelecida como segue:

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (2.1)$$

em que  $H$  é o Hamiltoniano,  $E$  é a energia e  $\psi(\vec{r})$  é a função de onda para cada posição  $\vec{r}$  do espaço real. O Hamiltoniano não relativístico para tratar os sistemas de muitos corpos é dado por

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}$$

ou simplificadamente

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en}, \quad (2.2)$$

tal que  $\hbar = h/2\pi$  (sendo  $h$  a constante de Planck),  $m_e$  é a massa do elétron na posição  $\vec{r}_i$ ,  $M_i$  é a massa do núcleo na posição  $\vec{R}_i$ ,  $\epsilon_0$  é a permissividade do meio,  $e$  é a carga elementar e  $Z$  é o número atômico. Os dois primeiros termos da Eq. (2.2) são de energia cinética eletrônica e nuclear, respectivamente. Seus três últimos são de interação elétron-elétron, núcleo-núcleo e elétron-núcleo, respectivamente. Com este Hamiltoniano, a Eq. (2.1) é impossível ser resolvida analiticamente, ou mesmo numericamente. Portanto, para torná-la praticável, a Eq. (2.2) deve sofrer aproximações.

Uma primeira aproximação a ser realizada na Eq. (2.2) é a de núcleos fixos, a chamada aproximação de Born-Oppenheimer [1,2]. A conveniência disto decorre do fato de que os

núcleos são muito mais pesados e, conseqüentemente, muito mais lentos do que os elétrons. Assim,  $T_n$  pode ser desprezada e, com isto, o problema é reduzido ao de um sistema de  $N_e$  partículas negativas interagentes movendo-se num potencial devido aos  $N_n$  núcleos fixos. Tal potencial é chamado potencial externo,  $V_{ext}$  ( $V_{ext} = V_{en} + V_{nn}$ ) [2]. Daí, o Hamiltoniano assume uma nova forma:

$$H = T_e + V_{ee} + V_{ext}. \quad (2.3)$$

Os termos  $T_e$  e  $V_{ee}$  independem das classes específicas de sistemas de muitos elétrons (átomos, moléculas, sólidos...). Isto significa que eles são universais. Sendo assim, estes sistemas são caracterizados por um  $V_{ext}$  [2].

Mesmo com a aplicação da aproximação de Born-Oppenheimer, o problema de muitos corpos permanece impraticável. Isto é contornado pela teoria do funcional de densidade.

## 2.2 Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

### 2.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Para um sistema de  $N$  elétrons interagentes, no estado fundamental, sujeito ao potencial externo,  $V_{ext}(\vec{r})$ , no primeiro teorema de Hohenberg e Kohn é estabelecido que [2,5]:

*“Existe uma correspondência um pra um entre a densidade eletrônica do estado fundamental,  $\rho_g(r)$ , de um sistema de muitas partículas, e o potencial externo,  $V_{ext}$ .”*

Uma consequência disto é que o valor esperado (do estado fundamental) de qualquer observável é um funcional único da  $\rho_g(r)$  exata. Isto é válido para o operador Hamiltoniano, dado pela Eq. (2.3). Seu valor esperado é tal que

$$E[\rho] = \langle E \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | T_e + V_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | V_{ext} | \psi \rangle, \quad (2.4)$$

em que o primeiro termo é chamado funcional universal. Este contém efeito de correlação eletrônica, associado à  $T_e$  (devido à influência da nuvem eletrônica sobre cada elétron) e de

troca eletrônica, associado à  $V_{ee}$  (devido aos spins). Tal funcional universal é, em princípio, o único elemento desconhecido e, portanto, a ser analisado.

A energia do estado fundamental é a energia mínima  $E_g \leq \langle E \rangle$ , obtida por meio do método variacional (o qual não se aplica, portanto, aos estados excitados) [5,8]. Isto é expresso pelo segundo teorema, no qual é estabelecido que [1]:

*"A energia do estado fundamental,  $E_g$ , é dada pelo mínimo do funcional energia da densidade eletrônica,  $E[\rho]$ ."*

A densidade eletrônica que minimiza o funcional energia é a densidade do estado fundamental,  $\rho_g$ . Se a minimização for completa,  $\rho_g$  será a verdadeira densidade eletrônica do estado fundamental (correspondente a da solução da equação de Schrödinger) [42]. Todavia, isto depende da difícil tarefa de determinar o funcional universal (desconhecido), que pode ser obtido envolvendo técnicas de aproximação convenientemente suficientes para finalidades práticas. Isto foi iniciado por Kohn e Sham [4]. Eles, estrategicamente, conseguiram realizar um procedimento usufruindo de uma energia cinética precisa e restringindo o problema a determinação de um termo de correlação e troca, para o qual são realizadas as devidas aproximações. Tal estratégia tem servido como base para outras técnicas de aproximação do referido termo [43,44,45].

### 2.2.2 Equações de Kohn-Sham

A estratégia realizada por Kohn e Sham para resolver o problema do funcional universal foi retirar os efeitos de correlação e troca incluídos em  $T_e$  e  $V_{ee}$ , respectivamente, e compensar, ambos, por outro termo [2,4]. Este último é associado a um potencial de correlação e troca,  $V_{xc}$ . Desta maneira, o funcional energia total é dado por

$$E[\rho] = \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | T_0 | \psi \rangle + \langle \psi | V_H | \psi \rangle + \langle \psi | V_{xc} | \psi \rangle + \langle \psi | V_{ext} | \psi \rangle, \quad (2.5)$$

de modo que  $T_0$  é a energia cinética (de um sistema fictício de partículas não interagentes) e  $V_H$  é o potencial de Hartree (de um sistema de elétrons sem efeito de troca [1,46]), os quais são conhecidos. Assim, o termo desconhecido agora é o de correlação e troca. A forma

explícita da Eq.(2.5) para uma distribuição contínua de carga, em unidades atômicas, é a seguinte [1,2,42,7]:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (2.6)$$

Seus termos correspondem aos da Eq. (2.5) seguindo a mesma ordem. O funcional energia de correlação e troca,  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ , desconhecido, é obtido por meio de técnicas de aproximação (vide subseções seguintes).

O segundo teorema nos garante que pode-se encontrar a  $\rho_g(\vec{r})$  como sendo correspondente à energia mínima  $E_g[\rho_g(\vec{r})]$ . A derivada do funcional energia total é a seguinte:

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_0[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \left[ \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) \right], \quad (2.7)$$

cuja forma é a mesma de um sistema de elétrons não interagentes, em que cada um move-se sob ação de um dado potencial [7,47]. Assim, por analogia, no sistema de elétrons interagentes cada elétron move-se sob ação de um potencial dito efetivo,  $V_{ef}[\rho(\vec{r})]$ , dado pelo termo entre colchetes na Eq. (2.7) e expresso como segue:

$$V_{ef}[\rho(\vec{r})] = V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})]. \quad (2.8)$$

Deste modo, este potencial é usado para descrever a dinâmica de cada elétron por meio de uma equação tipo Schrödinger.

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef}[\rho(\vec{r})] \right] \psi_k(\vec{r}) = \epsilon_k \psi_k(\vec{r}). \quad (2.9)$$

Apesar disto ela não a representa. Nela,  $\epsilon_k$  e  $\psi_k(\vec{r})$  são as energias e os orbitais de Kohn-Sham, respectivamente. Portanto, a Eq. (2.9) descreve um sistema de partículas fictícias (que não são elétrons). Apesar disto, é garantido que a densidade eletrônica do estado fundamental é dada realisticamente por

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N |\psi_k(\vec{r})|^2. \quad (2.10)$$

As Eqs. (2.9) e (2.10) são chamadas equações de Kohn-Sham. Usando a (2.9) para obter  $T_0[\rho(\vec{r})]$ , em termos de  $\epsilon_k$  e  $V_{ef}(\vec{r})$ , a qual é substituída na (2.6), o funcional energia total passa a assumir a seguinte forma:

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_k^N \epsilon_k - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' - \int \rho(\vec{r})V_{xc}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} + E_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (2.11)$$

com uma energia cinética precisa. A  $\rho_g(\vec{r})$  que minimiza esta energia ( $\delta E[\rho(\vec{r})] = 0$ ), por meio da Eq. (2.7), é obtida mediante cálculos das Eqs. (2.9) e (2.10).

Na Eq. (2.9), o potencial efetivo precisa da densidade eletrônica, que por sua vez precisa dos orbitais de Kohn-Sham (conforme Eq. (2.10)) para serem calculados. Portanto, este é um problema que deve ser resolvido por meio de um cálculo autoconsistente (simplificado em um fluxograma exibido na Fig. 2.1), no qual, inicialmente, prepara-se uma densidade eletrônica,  $\rho_0$ , a qual é obtida por meio de cálculos para os átomos livres. Ela é usada como a primeira densidade de entrada  $\rho_{n-1}$ . Com esta, determina-se  $V_{ef}$  e constrói-se o Hamiltoniano da equação de Kohn-Sham,  $H_n$ . Sendo assim, resolve-se esta equação, cuja solução  $\psi_n$  é usada para calcular uma nova densidade  $\rho_n$  (para a qual são incluídos os efeitos cristalinos, o que a difere de  $\rho_0$ ). Se  $\rho_n = \rho_{n-1}$ ,  $\rho_n$  é a densidade do estado fundamental. Do contrário,  $\rho_n$  é misturada com  $\rho_{n-1}$  para gerar uma nova densidade de entrada e o ciclo autoconsistente se repete até que o cálculo convirja atendendo os critérios de convergências preestabelecidos: em um cálculo iterativo, a derivada funcional da energia deve ser tão próximo possível de zero para uma densidade eletrônica que represente a do estado fundamental; as energias e as densidades eletrônicas devem variar muito pouco ao passar de um ciclo para outro. Além disto, no estado fundamental, as forças que os átomos estão sujeitos devem ser tão próximo possível de zero.

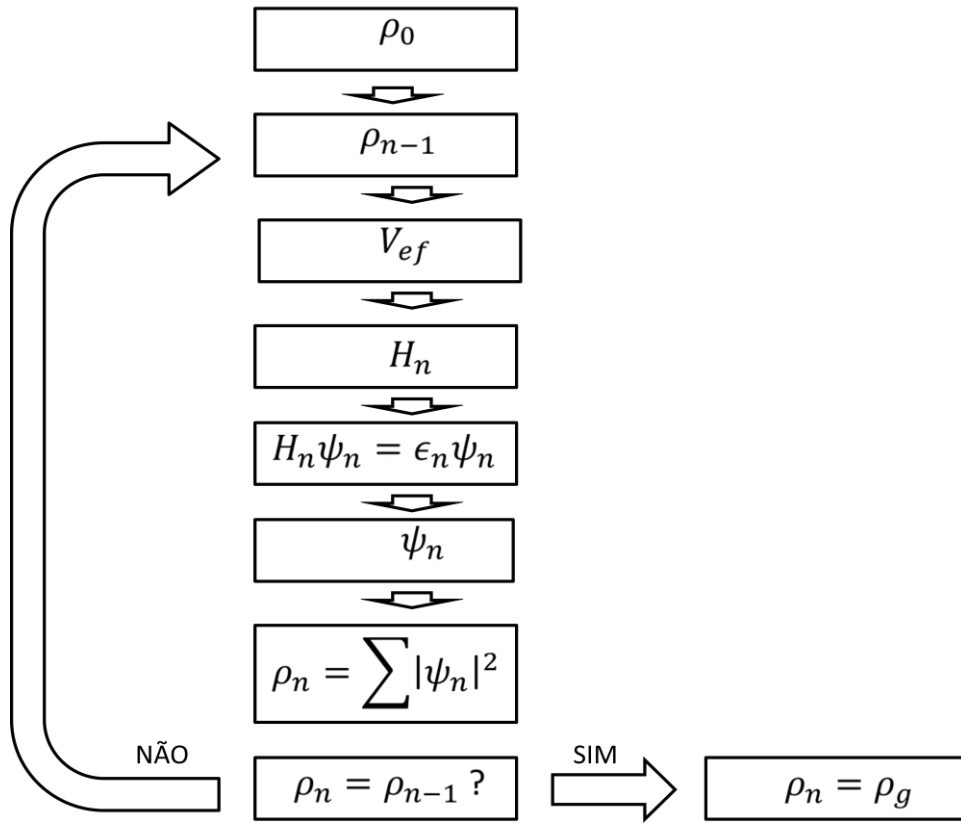


Figura 2.1- Fluxograma para o cálculo autoconsistente das equações de Kohn-Sham.

A eficiência destes cálculos está bastante relacionada com a aproximação do funcional energia de correlação e troca,  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ .

### 2.2.3 Funcionais Energia de Correlação e Troca

A tarefa mais difícil é dispor de um  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  que na prática leve às soluções das equações de Kohn-Sham tão próximas possíveis das exatas, garantidas pela DFT. Kohn e Sham sugeriram o primeiro funcional de correlação e troca ao considerarem, convenientemente, o modelo de gás homogêneo de elétrons para um sistema com variação lenta da  $\rho(\vec{r})$  [1,4,6], que, apesar disto, tem sido aplicável a casos com maior variação da  $\rho(\vec{r})$ . Com isto, foi realizada uma aproximação de densidade local, o que resultou no chamado funcional LDA (“Local Density approximation”). Nestes casos, a diferença da energia de correlação e troca entre os elétrons é pequena. Assim, o  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  pode ser expresso como uma integral da energia de correlação e troca por elétron,  $\epsilon_{xc}^{hom}$ , de um gás homogêneo de elétrons:



$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r})) d^3\vec{r}, \quad (2.12)$$

em que o seu termo de troca é determinado analiticamente e o de correlação, pelo Método Monte Carlo. Apesar de não ser preciso, o modelo de gás uniforme de elétrons é a base de quase todos os funcionais correntes [8].

Uma tentativa de melhorar os resultados das soluções do cálculo autoconsistente foi expandir o funcional LDA em série de Taylor, o que diz-se aproximação de gradiente generalizados. Isto deu origem ao chamado funcional GGA (“Generalized Gradient Approximation”) [6,8], que pode ser mais eficiente do que a LDA, a depender do sistema e da propriedade de interesse. Daí, o funcional energia de correlação e troca baseado na GGA é dado por

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3\vec{r}. \quad (2.13)$$

Existe uma vasta variedade de parametrização dos funcionais GGA [42]. Isto porque o  $\nabla\rho(\vec{r})$  pode ser incluído de diferentes maneiras ao mesmo, o que possibilita tratar diversos casos. Por isto, para os cálculos de DFT, eles podem ser escolhidos adequadamente.

Os funcionais LDA e GGA subestimam bastante os gaps dos materiais isolantes e semicondutores. Isto exigiu a construção de outros para descrever tais propriedades de condução.

#### 2.2.4 Funcionais Potenciais de Correlação e Troca

Uma das técnicas desenvolvidas para aplicar aos sistemas isolantes e semicondutores é uma que utiliza o chamado potencial de troca de Becke-Johnson (BJ) [48] acompanhado da LDA para tratar os efeitos de correlação. Além disto, tal potencial de troca foi modificado com a finalidade de obter resultados de gaps que se aproximam ainda mais dos obtidos experimentalmente, o que seria conseguido com o potencial de troca exato [49], que descreveria melhor tais gaps se não fosse a sua dificuldade de aplicação. Deste modo, isto resultou na construção de um funcional potencial de correlação e troca, o chamado potencial de Becke-Johnson modificado por Tran-Blaha TB-mBJ (Tran-Blaha modified Becke-Johnson) [44], o qual é dado por

$$V_{i,j}^{mBJ}[\rho(\vec{r})] = cV_{i,j}^{BR} + (3c - 2)\sqrt{\frac{5t_j(\vec{r})}{6\pi^2\rho_j(\vec{r})}}, \quad (2.14)$$

em que  $\rho_j(\vec{r})$  é a densidade eletrônica,  $t_j(\vec{r})$  é a densidade de energia cinética,  $V_{i,j}^{BR}$  é o chamado potencial de Becke-Roussel [50] e  $c$  é dado por

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} \frac{|\nabla \rho(\vec{r}')|}{\rho(\vec{r}')} d^3r' \right)^e, \quad (2.15)$$

tal que  $\alpha$  e  $\beta$  são parâmetros livres.  $\Omega_c$  é o volume da célula unitária. Por meio de um método semiempírico obteve-se  $\alpha = -0,012$  (adimensional),  $\beta = 1,023 \text{ bohr}^{1/2}$  e  $e = 0,5$ . A LDA é recuperado, para qualquer  $c$ , quando a  $\rho(\vec{r})$  é constante. Por outro lado, para qualquer  $\rho(\vec{r})$ , o potencial BJ é recuperado quando  $c = 1$ .

O potencial TB-mBJ é acurado para materiais isolantes com gaps grandes, semicondutores sp e óxidos de metais de transição 3d fortemente correlacionados. Além disto, a sua aplicação resulta em cálculos um pouco mais exigentes, computacionalmente, do que com as LDA e GGA. Por outro lado, em relação a outros casos não interessados neste trabalho, os cálculos usando TB-mBJ são muito menos exigentes.

Apesar do ótimo desempenho do potencial TB-mBJ na maior parte dos casos, ele não descreve bem gaps de materiais como, por exemplo, MnO, FeO e ZnO. Com isto, a Eq. (2.15) foi reparametrizada [45] com a finalidade de melhorar o potencial TB-mBJ, o que resultou em  $\alpha = 0,488$ ,  $\beta = 0,500 \text{ bohr}^{1/2}$  e  $e = 1,0$ . Sendo assim, o novo potencial é chamado TB-mBJ melhorado. Com este, melhores resultados de gaps foram obtidos para compostos iônicos, sólidos de gás nobre e óxidos de metais de transição, porém em outros casos, tal como o NaF, foi pior do que com o TB-mBJ.

Outra reparametrização foi realizada para o caso específico dos sólidos de gap pequeno, devido ao seu maior interesse tecnológico: são os semicondutores sp, óxidos de metais de transição e outros compostos destes metais. Foram obtidos  $\alpha = 0,267$ ,  $\beta = 0,656 \text{ bohr}^{1/2}$  e  $e = 1,0$ , o que levou a melhores resultados. Esta reparametrização superestima gaps de sistemas como compostos iônicos e sólidos de gás nobre. Para este caso o potencial é chamado potencial TB-mBJ para semicondutores.

No que se refere aos métodos baseados no potencial BJ, não existe um funcional energia de troca,  $E_x$ , tal que  $V_{x,j}^{mBJ} = \delta E_x / \delta \rho_j$ , assim como ocorre para os funcionais LDA e GGA. Isto é necessário para cálculo de forças durante a relaxação do volume da célula

unitária, expandido pelo efeito térmico ( $T > 0K$ ). Pois, a DFT é uma teoria do estado fundamental ( $T = 0K$ ), em que os íons encontram-se em posições de equilíbrio. Sendo assim, nos casos de materiais isolantes e semicondutores, é recomendado que, primeiramente, as propriedades estruturais sejam calculadas por meio de um funcional tal como o GGA e em seguida, as propriedades de estrutura de bandas sejam calculadas por meio de um potencial tal como o TB-mBJ original.

Como se verifica, ao estudar um sistema, deve-se fazer uma escolha adequada do método para tratar os efeitos de correlação e troca, bem como a parametrização, se for o caso.

### 2.2.5 Resolução das Equações de Kohn- Sham

Para resolver as Eqs. (2.9) e (2.10) em um esquema computacional é necessário determinar um  $\psi_k(\vec{r})$ , convenientemente. Pode-se representá-lo por uma expansão em termos de um conjunto de funções de base [1,2,7],  $\phi_j^a(\vec{r})$ , as quais são localizadas nos átomos  $a$ . Daí,

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_{a,j} c_{jk}^a \phi_j^a(\vec{r}), \quad (2.16)$$

ajustável pelos coeficientes,  $c_{jk}^a$ . Uma variedade de  $\phi(\vec{r})$  encontra-se disponível. Por isto, elas dão origem a diferentes métodos de cálculo de estrutura eletrônica. Para dar o resultado exato, em conformidade com o obtido por meio da equação de Schrödinger, a soma da Eq. (2.16) deveria ser infinita, o que é inviável na prática. Sendo assim, ela é truncada convenientemente e, portanto, realizada até onde for suficiente para a descrição das propriedades de um dado sistema. A eficiência, em tempo computacional e qualidade de cálculos, vai depender da função de base escolhida.

Os coeficientes  $c_{jk}^a$  são obtidos, via método variacional de Rayleigh-Ritz, através da equação secular

$$\sum_{a,j} [H_{jj'} - E_k O_{jj'}] c_{jk}^a = 0, \quad (2.17)$$

sendo que

$$H_{jj'} = \int_{\Omega_c} \phi_{jk}^*(\vec{r}) H \phi_{j'k}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.18)$$

e

$$O_{JJ'} = \int_{\Omega_c} \phi_{Jk}^*(\vec{r}) \phi_{J'k}(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (2.19)$$

A integral é sobre o volume da célula unitária. Os autovalores,  $E_k$ , são determinados ao fazer o determinante do conteúdo dado entre colchetes na Eq. (2.17), igual a zero.

Os métodos que usam funções de base, necessárias nas expansões dos orbitais de Kohn-Sham tal como representadas pela Eq. (2.16) são diversos. O método FP-LAPW é um deles, o qual será abordado na seção que sucede.

### 2.3 Método FP-LAPW

Neste método, o orbital de Kohn-Sham tem uma representação dual. Nas proximidades dos núcleos,  $V(r)$  é fortemente oscilante e, portanto, descrito por uma função similar a de um átomo isolado. Isto resulta em uma representação atômica para o orbital de Kohn-Sham, descrita em termos de produtos de funções radiais, do tipo  $u_l(r, E)$ , por harmônicos esféricos,  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ . Isto gera as chamadas ondas parciais. Na região mais afastada (onde os elétrons são quase livres [2])  $V(r)$  é suave, o que resulta em uma  $\psi(\vec{r}, E)$  que pode ser representada em termos de ondas planas. Consequentemente, em um sólido o espaço é dividido em dois tipos de regiões: as de forte oscilação do potencial, definidas pelas chamadas esferas atômicas de raio  $R_a$  (e, portanto, chamadas regiões das esferas atômicas), designadas por  $S_a$ , e as regiões de oscilações suaves do potencial, entre as esferas, chamadas regiões intersticiais, designadas por I [1,7,9]. Com isto, as funções de onda são descritas por

$$\psi(\vec{r}, E) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} u_l(r, E) Y_{lm}(\theta, \varphi), & \vec{r} \in S_a \\ \Omega_c^{-1/2} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}}, & \vec{r} \in I \end{cases}, \quad (2.20)$$

em que  $A_{lm}$  e  $c_{\vec{G}}$  são coeficientes dos termos das séries,  $\vec{k}$  é um vetor de onda da primeira zona de Brillouin,  $\vec{G}$  é um vetor de translação da rede recíproca,  $\theta$  e  $\varphi$  são os ângulos que direcionam o vetor  $\vec{r}$ ,  $E$  é energia e  $u_l(\vec{r}, E)$  é a solução da equação radial de Schrödinger com parte esférica do potencial cristalino  $V(r)$  [9,51]:

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] r u_l(r, E) = 0. \quad (2.21)$$

As funções de onda devem ser conectadas na fronteira (entre as duas regiões) de tal maneira que garanta uma continuidade e suavidade. Isto é possível ao relacionar os coeficientes  $A_{lm}$  das ondas parciais, na esfera atômica, com os coeficientes  $c_{\vec{G}}$  das ondas planas, na região intersticial [1,9]. Para tanto, expande-se as ondas planas em termos dos harmônicos esféricos como segue [9,52]:

$$e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} = \sum_{lm} A_{lm} j_l[(\vec{G} + \vec{k}) \cdot \vec{r}] Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2.22)$$

na qual  $j_l$  é a função de Bessel. Além disto, a dependência de  $u_l(\vec{r}, E)$  com a energia exige muito esforço computacional, levando a cálculos bastante lentos, pois, cada energia corresponde a uma diagonalização do Hamiltoniano [1]. Para solucionar este problema, é realizada uma técnica de linearização, na qual expande-se  $u_l(\vec{r}, E)$  (dadas para cada  $l$  e cada esfera atômica) em série de Taylor, em torno de uma energia fixa,  $E_l$ , até o termo linear. Assim,

$$u_l(r, E) = u_l(r, E_l) + (E - E_l) \dot{u}_l(r, E_l). \quad (2.23)$$

Usando esta equação na Eq. (2.20) tem-se que

$$\psi(\vec{r}, E) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(\theta, \varphi), & \vec{r} \in S_a \\ \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}}, & \vec{r} \in I \end{cases}, \quad (2.24)$$

em que  $B_{lm} = A_{lm}(E - E_l)$ . Daí, as duas regiões são conectadas ao usar a Eq. (2.22) na Eq. (2.24) e relacionar  $A_{lm}$  com  $c_{\vec{G}}$  pela igualdade das funções de onda das duas regiões. A energia,  $E_l$ , em torno da qual a  $u_l(r, E_l)$  é expandida, é convenientemente escolhida como a energia central da banda com caráter orbital  $l$  [2]. O método FP-LAPW é um dos mais precisos para cálculos de estrutura eletrônica e, portanto, o mais preferível [1,9].

### 3 Teoria Quântica de Bader: Uma Análise Topológica

#### 3.1 Análise Topológica de uma Função Escalar

Dado um campo escalar,  $f(\vec{r})$ , seus comportamentos (máximos mínimos e sela) locais podem ser estabelecidas por meio de uma análise topológica, que pode ser realizada mediante o campo vetorial de  $f(\vec{r})$ , dado por  $\nabla f(\vec{r})$ , como é exibido simplificadaamente na Fig. 3.1 para apenas um dos pontos da  $f(\vec{r})$ . Tal análise consiste em determinar os chamados pontos críticos (PC),  $\vec{r}_c$  (onde  $\nabla f(\vec{r}) = 0$ ), cujas características são obtidas através da resolução de uma equação de autovalor usando a chamada matriz Hessiana. Alguns destes pontos e linhas de  $\nabla f(\vec{r})$ , que partem ou originam deles, definem uma região fechada no espaço, a qual não apresenta fluxo de  $\nabla f(\vec{r})$  através das suas fronteiras [11].

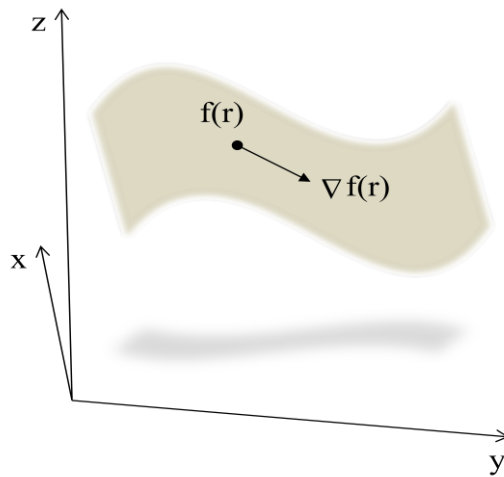


Figura 3.1 – Função  $f(\vec{r})$ , arbitrária, com a exibição simplificada do seu campo vetorial por meio do  $\nabla f(\vec{r})$  para apenas um dos seus pontos.

##### 3.1.1 Pontos Críticos e suas Classificações

As características N-dimensionais de  $\vec{r}_c$  podem ser determinadas por meio da combinação dos comportamentos (máximo, mínimo e/ou inflexão) de  $f(\vec{r})$  na sua vizinhança, em relação às N direções. Como já é de conhecimento, os extremos referidos são dados pelas curvaturas (segunda derivada da função no ponto) da  $f(\vec{r})$  em  $\vec{r}_c$ ,  $f(\vec{r}_c)$ . As suas direções determinam um sistema de eixos coordenados que, em princípio, são arbitrários. Ambos

(curvaturas e seus respectivos eixos da  $f(\vec{r}_c)$ ) são determinados pela aplicação da chamada matriz Hessiana,  $M_H$ , a um problema de autovalor [11]. Tal matriz, em três dimensões, é dada por:

$$M_H = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \end{pmatrix}_{\vec{r}=\vec{r}_c}. \quad (3.1)$$

Os autovalores,  $\lambda_i$ , descrevem as curvaturas de  $f(\vec{r}_c)$  e os autovetores,  $\vec{u}_i$ , descrevem as direções de extremos. Cada curvatura da  $f(\vec{r}_c)$  pode ser negativa, positiva ou nula, em relação à sua direção  $\vec{u}_i$  correspondente: se  $\lambda_i < 0$ ,  $\vec{r}_c$  será ponto de máximo (conforme Fig. 3.2(i)), se  $\lambda_i > 0$ , será de mínimo (conforme Fig. 3.2(ii)) e se  $\lambda_i = 0$ , será de inflexão.

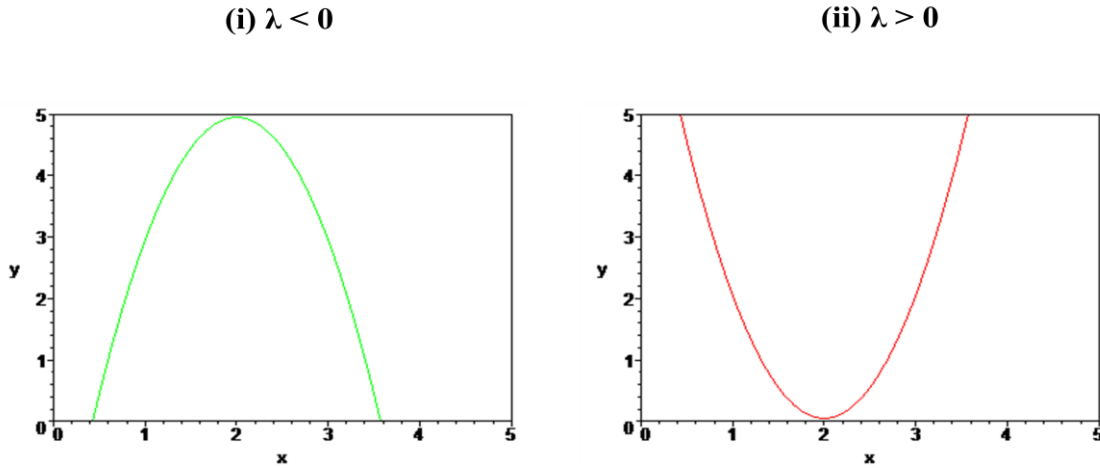


Figura 3.2-Gráficos de curvaturas (i)  $\lambda_i < 0$ , que descreve uma direção de máximo local e, (ii)  $\lambda_i > 0$ , que descreve uma direção de mínimo local.

Como a matriz Hessiana é real e simétrica, ela pode ser diagonalizada. A sua aplicação a um problema de autovalor corresponde a encontrar uma rotação dos  $\vec{u}_i$ , de tal modo que os elementos não diagonais da  $M_H$  sejam nulos. Neste caso, os novos eixos serão chamados eixos principais, e as  $\lambda_i$  serão os elementos da diagonal da matriz.

Em um exemplo bidimensional como no caso de uma função  $f(\vec{r}) = f(x, y)$ , conforme Fig. 3.3(i), existe um  $\vec{r}_c$  com duas curvaturas: uma negativa,  $\lambda_-$ , em que a  $f(x, y)$  cresce na direção de  $\vec{r}_c$  em relação a  $x = u_-$ , e uma positiva,  $\lambda_+$ , em que a  $f(x, y)$  decresce,

também na direção do mesmo ponto, em relação a  $y = u_+$ . Isto é característico de uma região de sela bidimensional. No caso tridimensional, a outra curvatura seria  $\lambda_-$  e, portanto, teria-se um crescimento da  $f(\vec{r}) = f(x, y, z)$ , também, na direção de  $\vec{r}_c$ , sendo ao longo do eixo  $z$ , perpendicular ao plano  $xy$ . Outro exemplo tridimensional é o da Fig. 3.3(ii) com três  $\lambda_+$ , o que resulta em um máximo local.

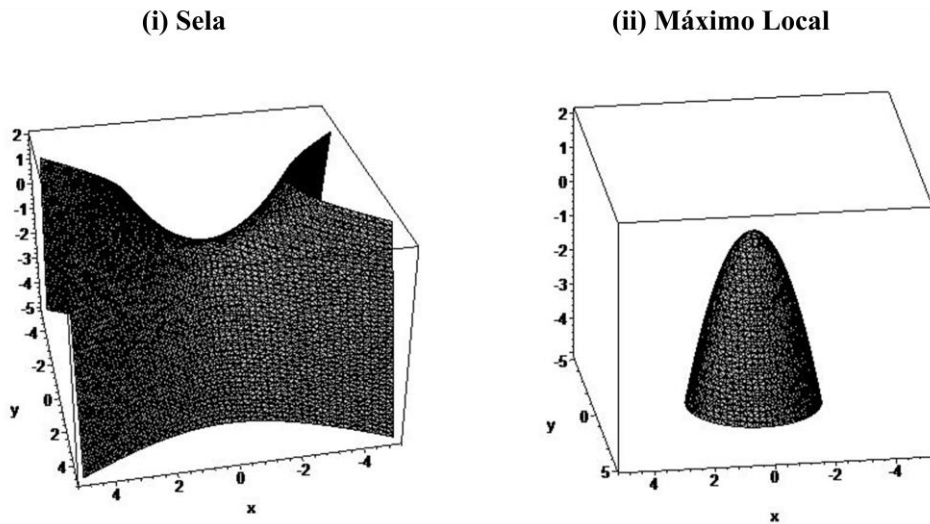


Figura 3.3 – Pontos de (i) sela e de (ii) máximo local de uma função, determinados por suas curvaturas positivas  $\lambda_+$  e/ou negativas  $\lambda_-$ , descritas em relação aos seus respectivos eixos principais  $u_+$  e  $u_-$ .

Um ponto crítico  $\vec{r}_c$  de uma  $f(\vec{r})$  é designado pelo par de números  $(\omega, \sigma)$ , em que  $\omega$  (quantidade de  $\lambda_i$  não nulos) é o seu grau, que é igual a dimensão quando não existe  $\lambda_i = 0$ , e  $\sigma$  (soma dos sinais dos  $\lambda_i$ ) é a sua assinatura. Assim, para um PC de grau três ( $\omega = 3$ ): se as três curvaturas forem negativas, ele será um PC  $(3, -3)$ ; se forem positivas, será PC  $(3, +3)$ ; se apresentarem duas negativas e uma positiva, será PC  $(3, -1)$  e se apresentarem duas positivas e uma negativa, será PC  $(3, +1)$ . O PC  $(3, -3)$  é um ponto de máximo local, o PC  $(3, +3)$  é de mínimo local e os PC  $(3, -1)$  e PC  $(3, +1)$  são de sela, onde ocorre a mudança de sinal dos extremos. Portanto, um ponto  $\vec{r}_c$  de uma  $f(\vec{r})$  tridimensional (de grau 3) é caracterizado, topologicamente, por uma destas quatro classificações.

Percebe-se que, na vizinhança de  $\vec{r}_c$ , a  $f(\vec{r})$  pode comportar-se igualmente ou diferentemente em relação às direções de  $\vec{u}_i$ . Por exemplo, em um PC  $(3, -1)$ , as curvaturas negativas indicam que a  $f(\vec{r})$  apresenta um comportamento tal como dado pelo gráfico exibido na Fig. 3.2 (i) e a positiva indica que a  $f(\vec{r})$  comporta-se como o da Fig. 3.2 (ii), em



relação aos seus respectivos eixos principais correspondentes. Em outras palavras, as direções de crescimento da  $f(\vec{r})$  ao longo dos eixos principais podem ser indicadas por setas, conforme figura abaixo.

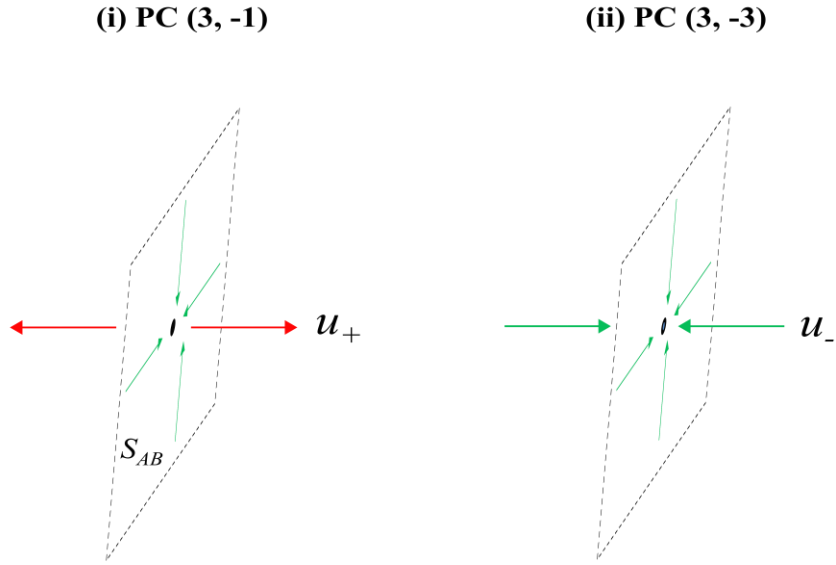


Figura 3.4- As setas indicam as direções de crescimento da densidade eletrônica para os pontos críticos (i) PC (3,-1) e (ii) PC (3, -3).

As duas  $\lambda_i$  negativas de PC (3, -1) apontam para  $\vec{r}_c$ , em relação a uma superfície,  $S_{AB}$  (determinada pelos dois  $\vec{u}_i$  correspondentes e formada entre dois PC (3, -3), dados por A e B) e para a  $\lambda_i$  positiva, elas apontam nas direções contrárias, ao longo do seu  $\vec{u}_i$  correspondente (ligando A e B e, portanto, perpendicular a  $S_{AB}$ ), conforme Fig. 3.4 (i). Deste modo, em relação a este eixo, o ponto PC (3, -1) é de mínimo e em relação à  $S_{AB}$ , ele é de máximo. O PC (3, +1) tem comportamento inverso. Para o PC (3, -3), as três curvaturas positivas indicam que todas as setas apontam para  $\vec{r}_c$ , ao longo dos três  $\vec{u}_i$ , conforme Fig. 3.4 (ii), e, portanto, este é um ponto de máximo em relação a ambas as direções. Para o PC (3, +3) ocorre o inverso.

Finalmente, a combinação das três curvaturas, ou seja, o traço da  $M_H$  diagonalizada determina as características de cada  $\vec{r}_c$ . O traço desta matriz nada mais é do que o Laplaciano da função no ponto crítico,  $\nabla^2 f(\vec{r}_c)$ . Assim

$$\nabla^2 f = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}. \quad (3.2)$$

Quando  $\nabla^2 f(\vec{r}_c) < 0$ , o valor de  $f(\vec{r}_c)$  em uma região de simetria esférica é maior do que a média de seus valores em cada ponto desta esfera. Por outro lado, se  $\nabla^2 f(\vec{r}_c) > 0$ , o valor será menor. Neste sentido, se diz que uma região de uma distribuição é acumulada quando  $\nabla^2 f(\vec{r}_c) < 0$  e esvaziada quando  $\nabla^2 f(\vec{r}_c) > 0$ .

### 3.1.2 Campo Vetorial de uma Função Escalar

As setas usadas na Fig. 3.4 são nada mais do que direções das trajetórias fornecidas pelo gradiente da  $f(\vec{r})$ ,  $\nabla f(\vec{r})$ , restritas apenas aos eixos principais  $\vec{u}_i$ . Além destas, todas as outras linhas de gradiente podem ser exibidas gerando todo o campo vetorial, o que é útil para uma análise topológica qualitativa da  $f(\vec{r})$  [11]. Um exemplo é exibido na Fig 3.5. [11]. Ela apresenta 11 pontos críticos, cujos tipos são determinados pela resolução de uma equação de autovalor diagonalizando  $M_H$ , como foi mencionado anteriormente.

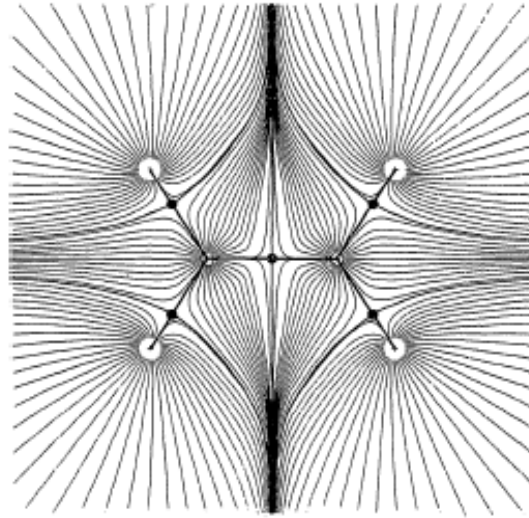


Figura 3.5 – Campo vetorial de uma função  $f(\vec{r})$ . São observados 11 pontos críticos.

Se  $\vec{r}$  é um vetor de posição e  $l$  é um caminho percorrido, então a expressão das trajetórias, para dois de seus pontos quaisquer, é dada por

$$\vec{r}(s) = \vec{r}(s_1) + \int_{s_1}^s \nabla f[\vec{r}(s')] ds' . \quad (3.3)$$

em que  $s$  é a medida ponderada da distância, ao longo de um dado caminho e relacionada com o comprimento do caminho verdadeiro,  $l$ . Se o ponto crítico for de mínimo, uma trajetória origina deste e se for de máximo, ela termina neste. Para finalidades numéricas, em termos dos  $\lambda_i$ , e  $\vec{u}_i$ , a expressão da  $\vec{r}(s)$  é dada por

$$\vec{r}(s) = c_1 \vec{u}_1 e^{\lambda_1 s} + c_2 \vec{u}_2 e^{\lambda_2 s} + c_3 \vec{u}_3 e^{\lambda_3 s}, \quad (3.4)$$

tal que  $c_1$ ,  $c_2$  e  $c_3$  são coeficientes. A análise topológica de pontos críticos, anteriormente abordada, pode ser empregada para descrever alguns pontos específicos das distribuições eletrônicas, de morfologia particular, e definir átomos e mecanismos de ligações químicas [11].

### 3.2 Análise Topológica da Densidade de Carga

O núcleo de um átomo apresenta carga positiva concentrada, de acordo com as observações de Rutherford. Por isto, ele atrai maior parte da carga eletrônica para as suas proximidades de modo que a  $\rho(\vec{r})$  apresenta um decaimento exponencial, ao longo da direção radial, até o ponto de ligação química. Isto resulta em um máximo local na região nuclear, cuja descontinuidade não é um problema prático. Com isto, entre dois átomos ligados forma-se uma região de curvatura positiva em relação a direção referida e, também, duas negativas em relação às perpendiculares, o que dá origem a uma sela na região de ligação atômica [11]. Portanto, a existência de um ponto crítico (3,-1) entre dois átomos significa que eles estão ligados quimicamente. Estes comportamentos são exibidos, por exemplo, para uma molécula de etileno,  $C_2H_4$ , conforme Fig. 3.6: para os planos (i) contendo todos os núcleos, (ii) contendo apenas os núcleos dos carbonos e (iii) perpendicular ao plano de (ii), passando pelo ponto de ligação C-C. Pode-se notar nitidamente os máximos locais nas regiões nucleares e os pontos de sela (nas regiões de ligação) entre estes.

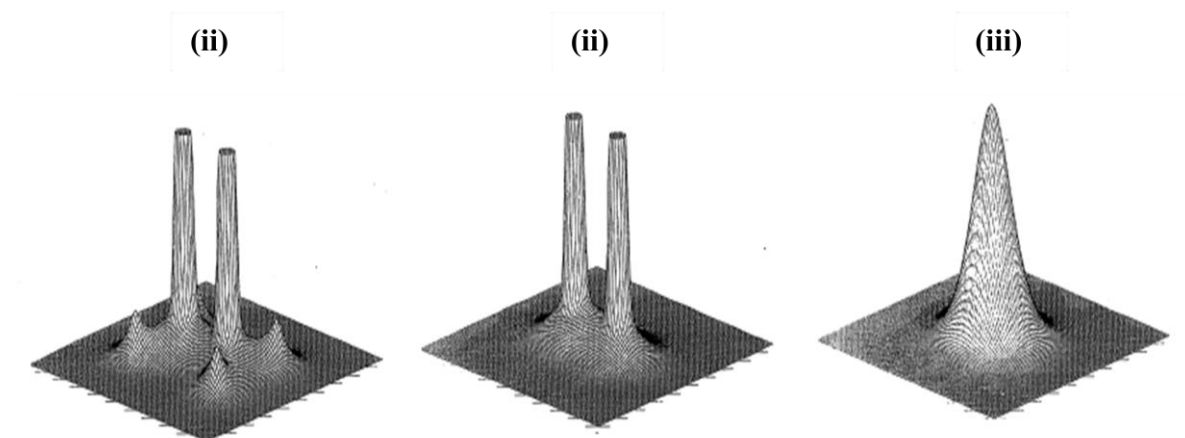


Figura 3.6- Densidade de carga da molécula de etileno,  $C_2H_4$ , nos planos (i) contendo todos os núcleos, (ii) contendo apenas os dois núcleos dos carbonos e (iii) perpendicular ao plano de (ii), passando pelo ponto de ligação C-C [11].

### 3.2.1 Pontos Críticos da Densidade de Carga

Salvo em situações particulares, nas regiões nucleares e em sua vizinhança, os pontos críticos formados são de grau três ( $\omega = 3$ ) [11]. O núcleo (ponto de máximo local) e o ponto de ligação química (ponto de sela) são descritos, topologicamente, pelos PC (3, -3) e PC (3, -1), respectivamente. Eles são redefinidos no contexto presente, como pontos críticos nucleares,  $\vec{r}_n$ , e ligantes,  $\vec{r}_b$ , respectivamente. Particularmente, para  $\vec{r}_b$ , o eixo principal que corresponde a  $\lambda_i > 0$  é o internuclear, definido como linha de interação atômica. A superfície formada pelos eixos que correspondem a  $\lambda_i < 0$  é definida como superfície interatômica, a qual é perpendicular à linha de interação atômica. Os pontos  $\vec{r}_n$  são os máximos locais de  $\rho(\vec{r})$  exibidos nas Figs. 3.6 (i) e (ii), por exemplo, cujas curvaturas são negativas em relação a qualquer direção, característico de um ponto crítico (3, -3), de fato. Entre eles formam-se os pontos  $\vec{r}_b$ , com um extremo de mínimo exibido em relação à linha de interação atômica. O seu máximo correspondente a uma das curvaturas negativas, em relação à superfície interatômica, é exibido na Fig. 3.6 (iii) com o plano passando por  $\vec{r}_b$ . Este comportamento é, realmente, característico de um PC (3, -1). Além destes pontos críticos, podem ser formados os chamados pontos críticos de anel e de cadeia com propriedades de PC (3, +1) e PC (3, +3), respectivamente.

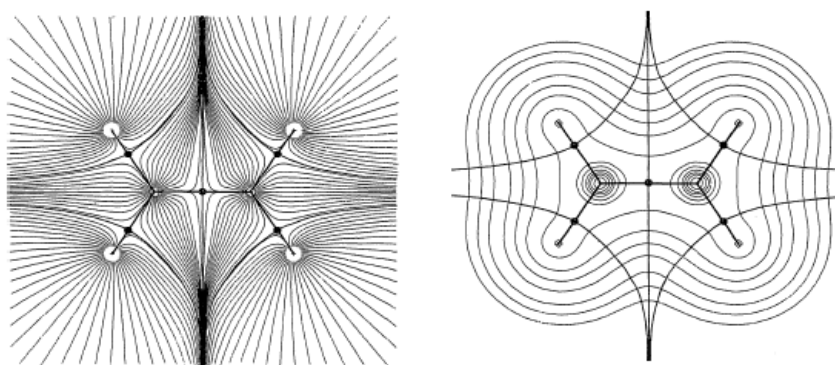
Os tipos e quantidades de pontos críticos que podem coexistir em uma estrutura cristalina são associados pela relação invariante de Morse [53,54]:

$$n - b + r - c = 0, \quad (3.5)$$

em que  $n \geq 1$ ,  $b \geq 3$ ,  $r \geq 3$  e  $c \geq 1$ . As siglas  $n$ ,  $b$ ,  $r$  e  $c$  designam as quantidades totais de pontos críticos nucleares, ligantes, de anel e de cadeia, na célula unitária. Apesar de serem possíveis quatro tipos de  $\vec{r}_c$  em uma estrutura cristalina, para definir a região de um átomo ligado são suficientes, apenas, os PC (3, -1), PC (3, -3) e PC (3,+3).

### 3.2.2 O Campo Vetorial da Densidade de Carga

Um campo vetorial da densidade eletrônica, fornecido por  $\nabla\rho(\vec{r})$ , e o seu mapa de contorno são exibidos, por exemplo, para a molécula de etileno,  $C_2H_4$ , conforme Fig. 3.7 [11]. As linhas cheias indicam as superfícies interatômicas, os pontos mais destacados, de cor mais escura, são  $\vec{r}_b$  e os outros são  $\vec{r}_n$ . Cada superfície passa por seu  $\vec{r}_b$  correspondente, perpendicularmente a linha de interação atômica. As linhas (trajetórias) que chegam em  $\vec{r}_b$  partem do infinito (para moléculas) ou do ponto crítico de cadeia (para cristais). As que saem, terminam nos  $\vec{r}_n$ . Exceto estas, todas as demais linhas que chegam em  $\vec{r}_n$ , partem do infinito (para moléculas) ou do ponto crítico de cadeia (para cristais). As trajetórias não se cruzam [11,32].



*Figura 3.7- Campo vetorial gradiente da densidade eletrônica da molécula de etileno,  $C_2H_4$  e o mapa de contorno das linhas de superposição das trajetórias principais do ponto crítico ligante [11].*

### 3.2.3 A Região de um Átomo Ligado

Um átomo ligado é definido, topologicamente, pela região que é delimitada pelas superfícies interatômicas. Portanto, na molécula de etileno,  $C_2H_4$ , a região do átomo de carbono, C, por exemplo, é a delimitada pelas superfícies interatômicas destacadas no mapa de contorno da Fig. 3.7, exibidas para os dois carbonos [11].

Posto que a direção de cada trajetória é fornecida por  $\nabla\rho(\vec{r})$ , tangente à mesma, se um vetor normal  $\hat{n}$  é perpendicular à superfície interatômica, as linhas que formam tais fronteiras atômicas são as que satisfazem a condição

$$\nabla\rho \cdot \hat{n} = 0, \quad (3.6)$$

que é a chamada condição de fluxo zero [11,55]. Esta é a condição de contorno para definir o volume que pertence ao átomo. Pois, ela implica que nenhuma linha de  $\nabla\rho$  não perpendicular a  $\hat{n}$ , participa da construção da superfície interatômica.

### 3.2.4 Interações Atômicas

Os átomos livres apresentam distribuições de cargas, tais que as suas superfícies de cargas de valência são uniformemente concentradas. Durante uma interação atômica (em uma molécula ou em um cristal) estas superfícies sofrem deformações na região de junção: elas contribuem para a formação de um ponto  $\vec{r}_b$ , independentemente da natureza da interação [11]. O tipo de ligação química é determinado pelo confronto entre as cargas que tendem a se acumular no ponto referido, em relação à superfície interatômica, e as que tendem a esvaziar no mesmo, em relação à linha de interação atômica. Assim, se as deformações das superfícies atômicas ocorrerem de tal modo que se forme um ponto  $\vec{r}_b$  com  $\lambda_i < 0$  predominante, tem-se que  $\nabla^2\rho(r_b) < 0$  e, conseqüentemente,  $\rho(r_b)$  é relativamente alto (conforme Seq. 3.1.1.), o que indica uma interação de compartilhamento ( ligação covalente). Por outro lado, se as deformações levam a formação de um  $\vec{r}_b$  com  $\lambda_i > 0$  predominante, implicando em  $\nabla^2\rho(r_b) > 0$ ,  $\rho(r_b)$  é relativamente baixo e a interação é de camada fechada (ligação iônica). Além disto, se as duas curvaturas negativas são designadas por  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  ( $\lambda_1 = \lambda_2$ ) e a positiva por  $\lambda_3$ , pode-se verificar, também, que  $\lambda_1/\lambda_3$  tende a ser maior do que um ( $\lambda_1/\lambda_3 > 1$ ) nas interações de compartilhamento e menor ( $\lambda_1/\lambda_3 < 1$ ) nas de camada fechada.

As cargas transferidas ou compartilhadas através de ligações químicas podem ser calculadas. Pois, visto que a quantidade média de elétrons,  $N(\Omega)$ , dentro da região, de volume  $\Omega$ , de um átomo ligado é dada por

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(r) d\Omega, \quad (3.7)$$

em que  $\rho(r)$  é obtida da Eq. (2.10), a carga líquida,  $q(\Omega)$ , compartilhada ou transferida é

$$q(\Omega) = [Z - N(\Omega)]e. \quad (3.8)$$

Se  $q(\Omega)$  for positivo, significa que houve um saldo líquido de carga perdida. Se for negativo, este saldo foi recebido. Se tender para zero, houve um compartilhamento de elétrons, em razão de uma não preferência de carga para os átomos na ligação.

Alguns resultados de cálculos realizados neste trabalho para efeito de aprendizado, para alguns compostos, são exibidos na tabela abaixo.

*Tabela 3.1 - Resultados completos da Análise quantitativa de Bader para as ligações A - B de alguns compostos iônicos e covalentes simples, sendo exibidos, também, os comprimentos de ligação,  $d$ .*

<b>Compostos</b>	<b>A - B</b>	<b><math>d(\text{\AA})</math></b>	<b><math>\nabla^2 \rho_b (e/\text{\AA}^5)</math></b>	<b><math> \lambda_1 /\lambda_3</math></b>	<b><math>\rho_b (e/\text{\AA}^3)</math></b>	<b><math>q_A (e)</math></b>	<b><math>q_B (e)</math></b>
<b>NaCl</b>	Na-Cl	2,814	1,127	0,106	0,082	0,664	-0,671
<b>KCl</b>	K-Cl	3,142	1,040	0,159	0,085	0,824	-0,828
<b>CaO</b>	Ca-O	2,408	2,387	0,219	0,255	1,466	-1,472
<b>Cu<sub>3</sub>N</b>	Cu-N	1,900	8,584	0,191	0,733	0,423	-1,381
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Ti-O	1,974	9,240	0,187	0,638	-1,137	2,275
<b>Cu<sub>2</sub>O</b>	Cu-O	1,841	13,144	0,163	0,779	0,550	-1,104
<b>Si</b>	Si-Si	2,352	-3,000	4,247	0,568	0,000	0,000
<b>Ge</b>	Ge-Ge	2,002	-2,687	2,046	0,938	0,001	0,001
<b>Diamante</b>	C-C	1,544	-13,732	1,448	1,614	0,002	0,002

Os compostos NaCl, KCl, CaO, Cu<sub>3</sub>N, TiO<sub>2</sub> e Cu<sub>2</sub>O, cujos comprimentos de ligação são maiores, apresentam  $\nabla^2 \rho_b > 0$ , característico de um caráter iônico. As razões  $|\lambda_1|/\lambda_3 < 1$  observadas para estes casos, também levam a mesma conclusão. No que se refere às suas  $\rho_b$ , elas são relativamente baixas, o que indica um esvaziamento de carga na região de

ligação. É o que realmente ocorre em uma ligação iônica, que é o caso dos compostos em questão.

Referindo-se aos compostos NaCl, KCl, CaO, mais simples, as magnitudes dos valores de  $q_A$  são parecidos com os de  $q_B$ . Isto significa que durante a sobreposição dos orbitais (participantes da ligação química) de A com os de B, os elétrons do primeiro tendem a se acomodar no segundo. Por exemplo, 0,664 ( $\sim | - 0,671|$  para Cl) elétrons do estado 3s de Na, tende a se acomodar em 3p de Cl, no caso do NaCl. É um valor razoável, uma vez que suas valências são +1 e -1, respectivamente. Situações parecidas ocorrem para  $\text{Cu}_3\text{N}$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$ , sendo que estes casos são um pouco mais complexos, lembrando que a carga calculada é líquida.

Por outro lado, em se tratando dos compostos Si, Ge e o diamante, cujos comprimentos de ligação são menores, ambos apresentam  $\nabla^2\rho_b < 0$ , característico de um caráter covalente, também apontado por seus  $|\lambda_1|/\lambda_3 > 1$ . Suas  $\rho_b$  são relativamente grandes, o que indica um acúmulo de carga nas regiões de ligação. É o que ocorre, de fato, nas ligações covalentes. Nestes casos, verifica-se que  $q_A \sim q_B \sim 0$ . Isto significa que não existe preferência de transferência de carga nas ligações entre os átomos. Sendo assim, a carga é compartilhada. É o que realmente ocorre nos referidos compostos.



## **Parte II - Aplicação Metodológica: Estudo da Origem Ferroelétrica dos Compostos h-YMO e h-LMO**

## 4 Mecanismo de Ferroeletricidade do h-YMO

### 4.1 Estruturas Cristalinas nas Fases Paraelétrica e Ferroelétrica

As estruturas cristalinas hexagonais do  $\text{YMnO}_3$  das fases PE, pertencente ao grupo espacial  $P6_3/mmc$ , centrossimétrico, com célula primitiva contendo 10 átomos (2 unidades de 5 átomos por fórmula) e FE, pertencente ao  $P6_3cm$ , não centrossimétrico, com célula primitiva determinada por 30 átomos (6 unidades de 5 átomos por fórmula), são exibidas abaixo.

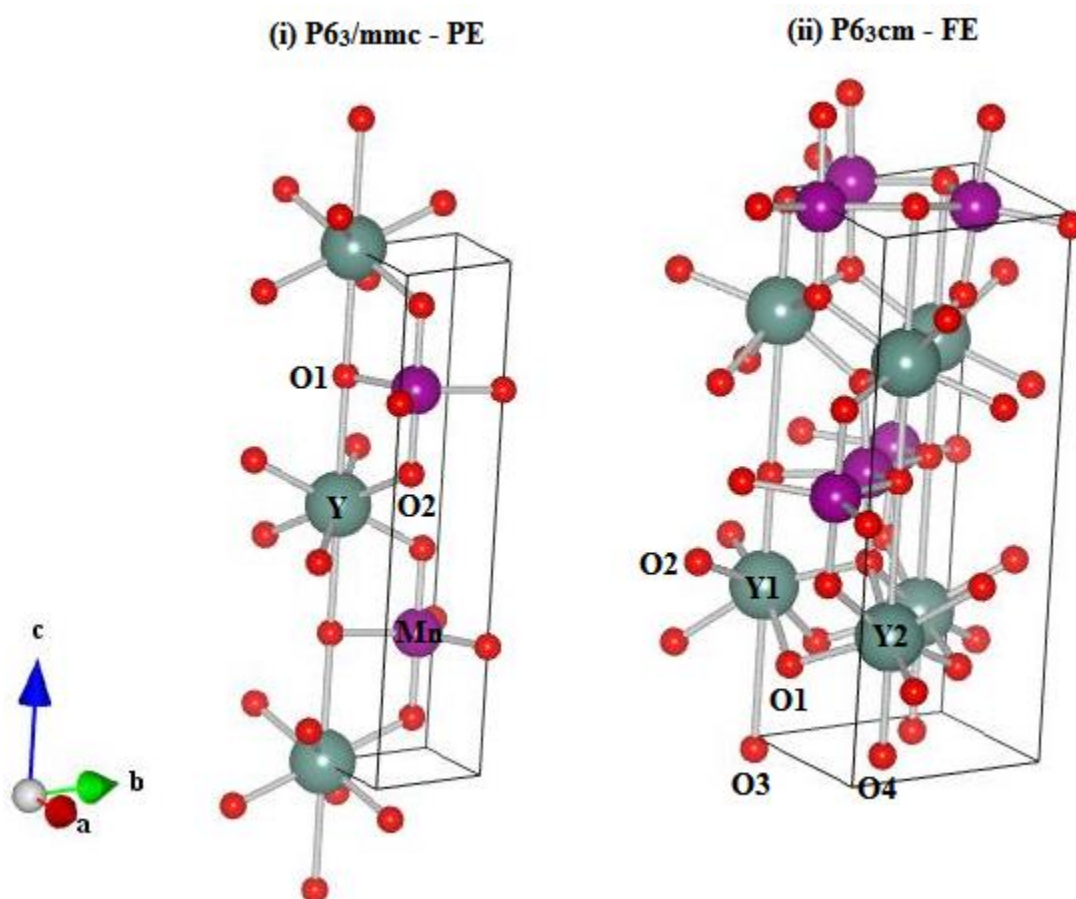


Figura 4.1- Estruturas cristalinas do h-YMO nas fases (i) paraelétrica, em que todos os íons de  $\text{Y}^{3+}$  são cristalograficamente equivalentes e (ii) ferroelétrica, em que existem dois íons  $\text{Y}^{3+}$  não equivalentes (Y1 e Y2). Em ambas as fases, os íons de  $\text{Y}^{3+}$  são rodeados por 8 íons de O, enquanto os íons de Mn são coordenados por 5 íons O que formam estrutura bipiramidal. O1, de PE, corresponde a O3 e O4 de FE. O2, de PE, corresponde a O1 e O2, de FE.

Na fase PE, os cátions ítrios,  $Y^{3+}$ , são dispostos formando planos e apresentam 8 vizinhos ânions oxigênicos,  $O^{2-}$ , sendo que por conta de suas diferenças cristalográficas os  $O^{2-}$  dos ápices (ao longo do eixo c) são designados por O1 e os restantes, por O2, a diferentes distâncias. Os cátions manganeses,  $Mn^{3+}$ , também formam planos, mas estes apresentam 5 vizinhos  $O^{2-}$ , os quais formam as bípíramides da estrutura do h-YMO. Os  $O^{2-}$  dos seus ápices são os O2 e os restantes (coplanares) são os O1, a diferentes distâncias. Portanto, os íons  $Y^{3+}$  e  $Mn^{3+}$  trocam os papéis em relação às disposições dos O1 e O2.

Devido às novas posições cristalograficamente diferentes na fase FE, os íons são sujeitos a novos campos cristalinos. Com isto, os Y (PE) passam a ser designados por Y1 e Y2 (FE); os campos cristalinos dos Mn são mudados, mas todos permanecem sujeitos a mesmas influências; os O1 (PE) passam a ser O3 e O4 (FE) e os O2 (PE) separam-se em O1 e O2 (FE).

Os deslocamentos dos íons são responsáveis pela mudança da simetria do h-YMO durante a transição de fase estrutural. Isto resulta em uma polarização líquida e, conseqüentemente, ao fenômeno da ferroeletricidade. Por isto, a sustentação das suas possíveis causas [14,56,28,29] ou, por ventura, um fato novo, é o foco deste trabalho. Fica evidente na Fig. 4.1(ii), em relação a 4.1 (i), que os deslocamentos mais consideráveis na estrutura do h-YMO são os dos Y, em relação aos O dos ápices, na direção do eixo c, bem como a inclinação da bípíramide  $MnO_5$ , em conformidade com os trabalhos de Aken et al [28]. A figura seguinte exhibe bem este fato.

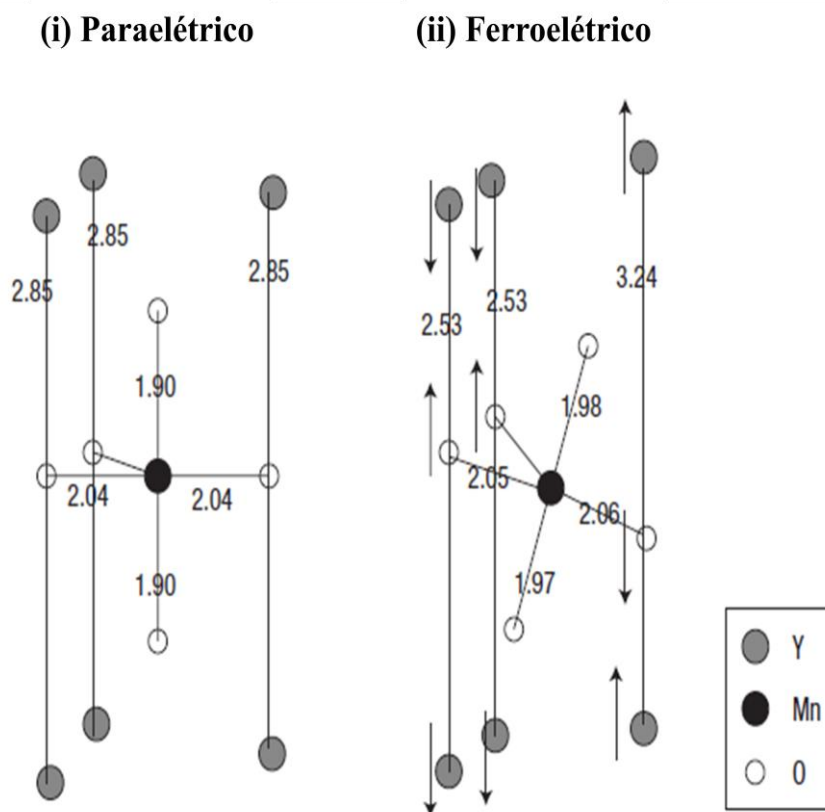


Figura 4.2- Disposição dos Y e da bipirâmide MnO<sub>5</sub> na fase (i) paraelétrica e (ii) ferroelétrica. As setas indicam direções de deslocamento dos íons [28].

## 4.2 Detalhes dos Cálculos

A fase FE, assim como a PE do h-YMO foi tratada em altas temperaturas (no limite da transição de fase PE-FE), na qual os spins encontram-se desordenados caracterizando um estado PM, o qual é difícil ser tratado computacionalmente. Por isto, usamos a estratégia de simular dois casos extremos para ambas: (1) considerando o composto com íons Mn<sup>3+</sup> sem momento magnético (aproximação NM) e (2) com momento magnético (aproximação AFM-G [39,57]), o que também não é o que ocorre na realidade. A conveniência destas aproximações é que no ordenamento NM não há interação de troca entre os spins do Mn, enquanto que no AFM-G ela é mais forte do que no PM. Sendo assim, se as conclusões a respeito dos NM e AFM-G forem as mesmas, pode-se estendê-las para o estado PM. Em todos os casos a magnetização macroscópica é nula.

Os cálculos foram realizados por meio do recurso computacional WIEN2k [12], no qual é implementada a DFT com emprego do método FP-LAPW e a teoria de Bader. Para

tanto, os raios das esferas atômicas,  $R_A$ , foram escolhidos iguais a 2.0 unidades atômicas (u.a.) para o Y, 1.8 u.a. para o Mn e 1.5 u.a. para o O. Assim, nas regiões limitadas por estas esferas, as ondas parciais foram expandidas até  $l_{\max} = 10$  e nas regiões intersticiais, a quantidade de ondas planas foi determinada por  $K_{\max} = 7/R_A$ . A densidade de carga foi expandida até  $G_{\max} = 14$ . Foram utilizados 5 pontos  $\vec{k}$  na primeira zona de Brillouin, sem grandes diferenças nos resultados quando foram testadas maiores quantidades dos mesmos. Os estados de valência considerados para cada átomo foram 4s, 4p, 4d e 5s para os Y; 3s, 3p, 3d e 4s para os Mn e 2s e 2p para os O.

Durante o processo de relaxação dos parâmetros de rede e das posições atômicas da estrutura do h-YMO para ambas as fases, PE e FE, empregamos o funcional GGA-PBE (GGA com parametrização de Perdew-Burke-Ernzerhof) [43] para tratar efeitos de correlação e troca. Pois, um funcional energia de correlação e troca (como o construído por tal método) é necessário para cálculo de forças durante a relaxação. A razão disto é que o formalismo da DFT é uma teoria do estado fundamental ( $T = 0K$ ), em que nestas circunstâncias os íons encontram-se em posições de equilíbrio (não sentindo forças) e, portanto, ao relaxar uma estrutura com volume expandido pelo efeito térmico ( $T > 0K$ ) que tira os íons daquelas posições, devemos avaliar as forças explicitamente.

Depois da otimização das estruturas do h-YMO<sub>3</sub> em ambas as fases, para ambas as aproximações, os átomos passaram a experimentar forças menores do que 2mRy/u.a. É um valor suficientemente pequeno, o que nos leva a concluir que os sistemas obtidos encontram-se em estados bem próximos do equilíbrio.

No que se refere aos cálculos subsequentes (com a estrutura otimizada), os efeitos de correlação e troca não foram tratados com funcionais energia, mas com potenciais oriundos de métodos semiempíricos, que são mais indicados para sistemas com gap. Pois, os funcionais energia referidos disponíveis até o momento não são eficazes para cálculos de propriedades elétricas de sólidos isolantes ou semicondutores. Assim, empregamos o funcional potencial TB-mBJ [44] para a fase FE com aproximação NM. Isto é plausível, uma vez que a TB-mBJ dá melhor resultado para sistemas com gap largo. Contudo, com aproximação AFM-G, deu um resultado melhor ao utilizar a sua versão melhorada [45], mais conveniente para sistemas com gap pequeno (tal como os semicondutores), o que foi o caso da fase PE (para os dois tipos de simulação). Pois, o emprego da TB-mBJ original nesta última resulta em um estado metálico (com gap nulo), corrigido pela versão melhorada referida. Apesar de que não temos conhecimento de nenhum fato experimental de gap não nulo, existe uma forte indicação de que isto seja verdadeiro. Pois, foi verificado, para manganitas h-RMO ( $R = Y, Lu$  e  $Yb$ ), que a

resistividade diminui com um aumento de temperatura em uma faixa de 300 a 1000K [58], o que sinaliza um comportamento semicondutor. Portanto, espera-se um gap não nulo na fase PE.

Para materiais isolantes e semicondutores é muito comum a ocorrência das duas etapas de cálculos descritas anteriormente: (1) empregando funcional energia de correlação e troca para relaxar parâmetros estruturais e em seguida, (2) empregando funcionais potenciais de correlação e troca semiempíricos para cálculos de gap. A razão disto é que sistemas com gap são descritos por meio dos potenciais semiempíricos que, portanto, não podem também ser usados para cálculo de forças. Além disto, os funcionais energia disponíveis subestimam gaps de materiais não metálicos.

Os resultados dos cálculos foram discutidos e avaliados como segue nas próximas seções.

### **4.3 Aproximação Não Magnética (NM)**

#### **4.3.1 Propriedades Estruturais**

Realizamos a relaxação da estrutura com aproximação NM, usando como parâmetros de estrutura iniciais, aqueles do estado PM para ambas as fases PE [31] e FE [24].

As distâncias interatômicas,  $d$ , experimentais e calculadas (de equilíbrio) são apresentados na tabela seguinte:

*Tabela 4.1 - Distâncias interatômicas, **d**, no h-YMO, calculadas (de equilíbrio) para as fases PE e FE com aproximação NM e comparadas com dados experimentais. Os parênteses nas ligações exibem as quantidades de ligações equivalentes correspondentes.*

PE			FE		
Ligações	<i>d</i> (Å)		Ligações	<i>d</i> (Å)	
	PM (exp.)	NM (calc.)		PM (exp.)	NM (calc.)
<b>Mn – O1 (x3)</b>	2,089	2,020	<b>Mn – O3 (x1)</b>	1,996	2,047
			<b>Mn – O4 (x2)</b>	2,097	1,986
<b>Mn – O2 (x2)</b>	1,865	1,870	<b>Mn – O1 (x1)</b>	1,850	1,885
			<b>Mn – O2 (x1)</b>	1,878	1,876
<b>Y – O1 (x2)</b>	2,835	2,851	<b>Y1 – O3 (x1)</b>	2,345	2,328
			<b>Y1 – O3 (x1)</b>	3,357	3,445
			<b>Y2 – O4 (x1)</b>	2,459	2,497
			<b>Y2 – O4 (x1)</b>	3,242	3,276
<b>Y – O2 (x6)</b>	2,304	2,245	<b>Y1 – O1 (x3)</b>	2,263	2,264
			<b>Y1 – O2 (x3)</b>	2,353	2,282
			<b>Y2 – O1 (x3)</b>	2,260	2,237
			<b>Y2 – O2 (x3)</b>	2,323	2,283

Os comprimentos de ligação calculados referentes às aproximações NM das fases PE e FE são pouco diferentes daqueles seus correspondentes experimentais nos estados PM. Isto indica que as posições de equilíbrio dos íons deste último foram pouco alteradas pelo efeito térmico, mesmo para a fase PE (que ocorre em maior temperatura), nas circunstâncias como se encontram nas Refs. [31] e [24]. Como consequência disto, esperamos que o mesmo ocorra com as outras propriedades.

Comparando as estruturas cristalinas nas fases PE e FE, nesta ordem, as distâncias interatômicas nas ligações Mn-O1 e nas suas correspondentes Mn-O3 e Mn-O4 são levemente

diferentes. O mesmo acontece com as ligações Mn-O2 e as suas correspondentes. Isto está de acordo com os resultados de um trabalho que combina técnicas experimentais e teóricas [28], no qual se concluiu que o Mn não se desloca consideravelmente do centro da bipirâmide do h-YMO. Contudo, a bipirâmide inclina-se. As distâncias em Y-O2 também são pouco alteradas após a transição de fase PE-FE. Contrariamente, as distâncias em Y-O1 são bastante diferentes daquelas em Y1-O3 e Y2-O4, o que também foi verificado na referência mencionada anteriormente. Pois, os O1 da fase PE são os dois íons dos ápices do Y. Os resultados da tabela indicam que o Y se desloca consideravelmente, aproximando-se de um deles, enquanto se afasta do outro, em relação ao eixo c. São estas distorções com quebra de simetria da rede que promovem a polarização elétrica do material, o que justifica a sua natureza ferroelétrica.

O deslocamento do  $Y^{3+}$  na direção do eixo c, que levou mais significativamente à quebra da simetria da rede, mereceu uma atenção maior. A ferroeletricidade poderia ter como causa prioritária este fato. Deste modo, verificamos a causa da distorção pela análise da ligação Y-O: se ela decorre de alguma atividade química ou não. Apesar disto, não deixamos de avaliar, também, as outras ligações químicas presentes no composto em estudo.

#### 4.3.2 Densidade de Estados

As propriedades eletrônicas de condução e de ligação podem ser determinadas por meio da análise de um gráfico de densidade de estados, DOS (“Density of States”). É um recurso que oferece informação qualitativa e ao mesmo tempo, quantitativa.

No que se refere ao estudo das propriedades de condução eletrônica, deve-se construir e analisar o gráfico da DOS total, TDOS (“Total DOS”), exibido na figura seguinte para as fases PE e FE.



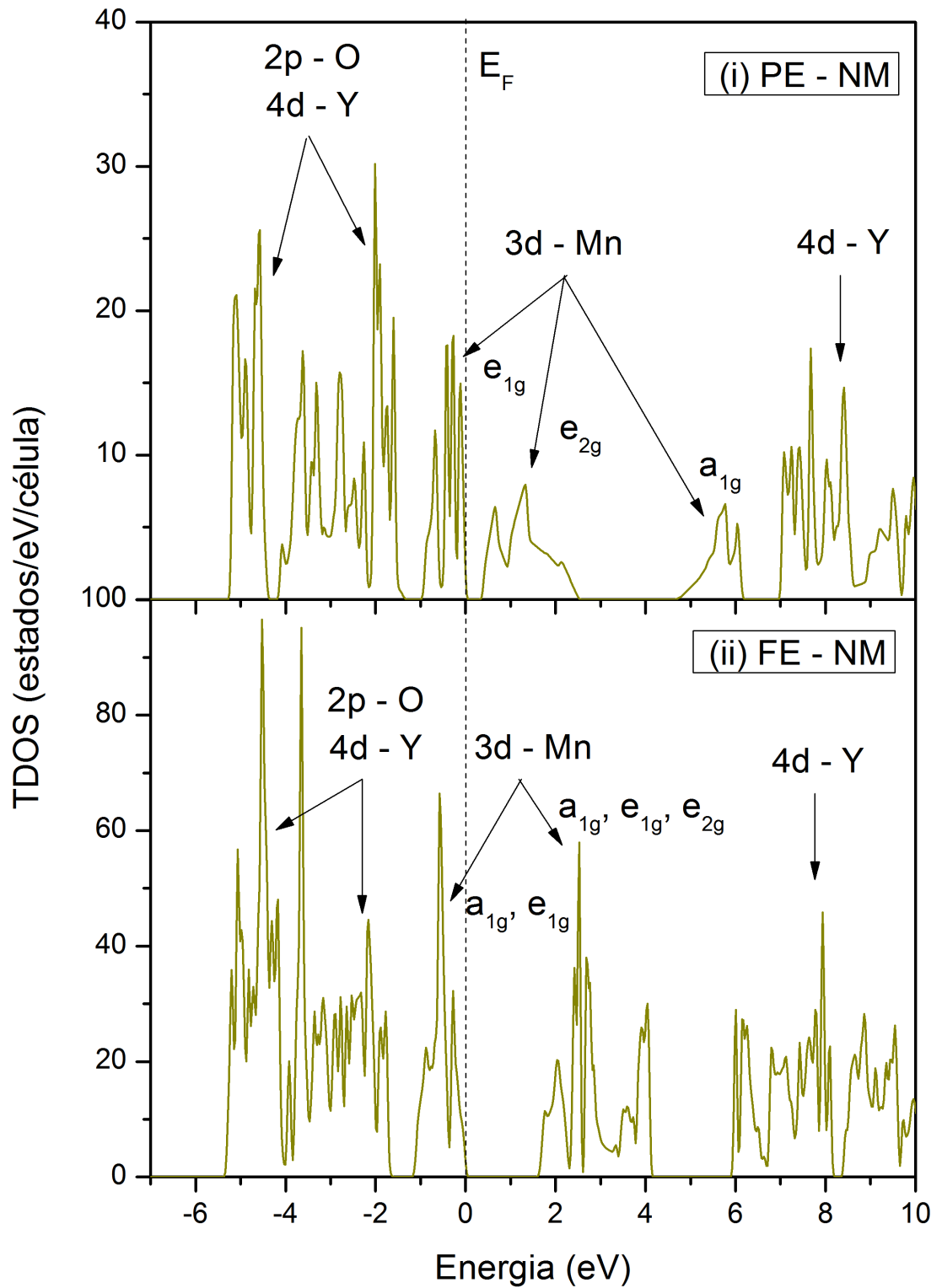


Figura 4.3 - TDOS do h-YMO nas fases (i) PE e (ii) FE. A linha tracejada indica o nível de Fermi.

Sabe-se que os estados  $3d$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$ ) do Mn correspondem a mesma energia quando o átomo está livre e, por isto, são ditos degenerados. No entanto, quando o Mn encontra-se no centro de uma bipirâmide, sob ação de um campo cristalino, esta

degenerescência é perdida e, portanto, tais estados se desdobram formando duas outras classes de estados degenerados e um não degenerado. Os mesmos são os de quarteto,  $e_{1g}(d_{xz}, d_{yz})$  e  $e_{2g}(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$ , e o de duplete,  $a_{1g}(d_{z^2})$ .

Na fase PE, o primeiro estado, na ordem acima, forma um bloco no topo da banda de valência, o segundo, no fundo da banda de condução e o terceiro, a uma energia mais elevada, em razão de que os íons O dos ápices (ao longo do eixo c) são os mais próximos do íon central, Mn. Desta maneira, os elétrons dos estados  $d_{z^2}$  do Mn, que ficam ao longo dos ápices, sofrem maior repulsão, o que faz aumentar as energias dos mesmos. Assim, eles passam a corresponder aos novos estados  $a_{1g}$  (de energia diferente). Por outro lado, os estados  $4d$  do Y formam o bloco de mais alta energia na banda de condução.

Na fase FE, os desdobramentos não são tão distribuídos como na PE, em razão das distâncias M-O serem mais equilibradas, conforme Tab. 4.1: os estados  $e_{1g}$  e  $a_{1g}$  do Mn se misturam no topo da banda de valência, enquanto que estes e  $e_{2g}$  se misturam no fundo da banda de condução. Os estados  $4d$  do Y continuam formando o bloco de mais alta energia na banda de condução.

Após a transição de fase, o fundo da banda de condução passa a ser formado pelos três estados de Mn de energias degeneradas e o topo da banda de valência, pelos  $e_{1g}$  e  $a_{1g}$ , sendo que ocorre um aumento do gap. Isto acontece porque as sujeições dos Mn a novos campos cristalinos, devido a inclinação da bípíramide, promovem modificações das energias correspondentes aos seus orbitais.

Os gaps de ambas as fases indicam caráter semicondutor. Na fase PE, seu valor é de 0,39eV, sem nenhum fato experimental conhecido. Contudo, existem outros trabalhos teóricos que indicam caráter metálico [56,57,59]. Na fase FE, seu valor é de 1,63eV, melhor do que os calculados em outros trabalhos [56,57]. Pois, o experimental tem valor de 1,28eV [60,61]. Esta diferença pode está relacionada com a ausência da interação de troca para o gap calculado. Isto não deslegitima o que desejamos com esta aproximação porque será de cunho mais qualitativo. Como já foi mencionado anteriormente, existe um trabalho [58] que nos indica que o gap da fase PE seja finito e pequeno. Este fato dá crédito aos nossos resultados.

No que se refere às propriedades de ligação química, as estudamos por meio da análise da banda de valência. Para tanto, um melhor tratamento é realizado com o gráfico da DOS parcial, PDOS (“Partial DOS”), com o qual observamos que em se tratando das ligações Mn-O, na fase PE, os blocos de destaques com picos dos estados  $2p$  dos O ficam em faixas de energia onde os estados  $3d$  do Mn são desprezíveis, sem qualquer chance de hibridização

entre eles, o que é verificado ao passar para a fase FE. Isto implica que não houve mudanças consideráveis nas ligações Mn-O. Maiores mudanças foram verificadas no que se refere às ligações Y-O (com envolvimento dos estados  $4d_{z^2}$  do Y e  $2p_z$  do O), cujo gráfico da PDOS para este caso é exibido abaixo:

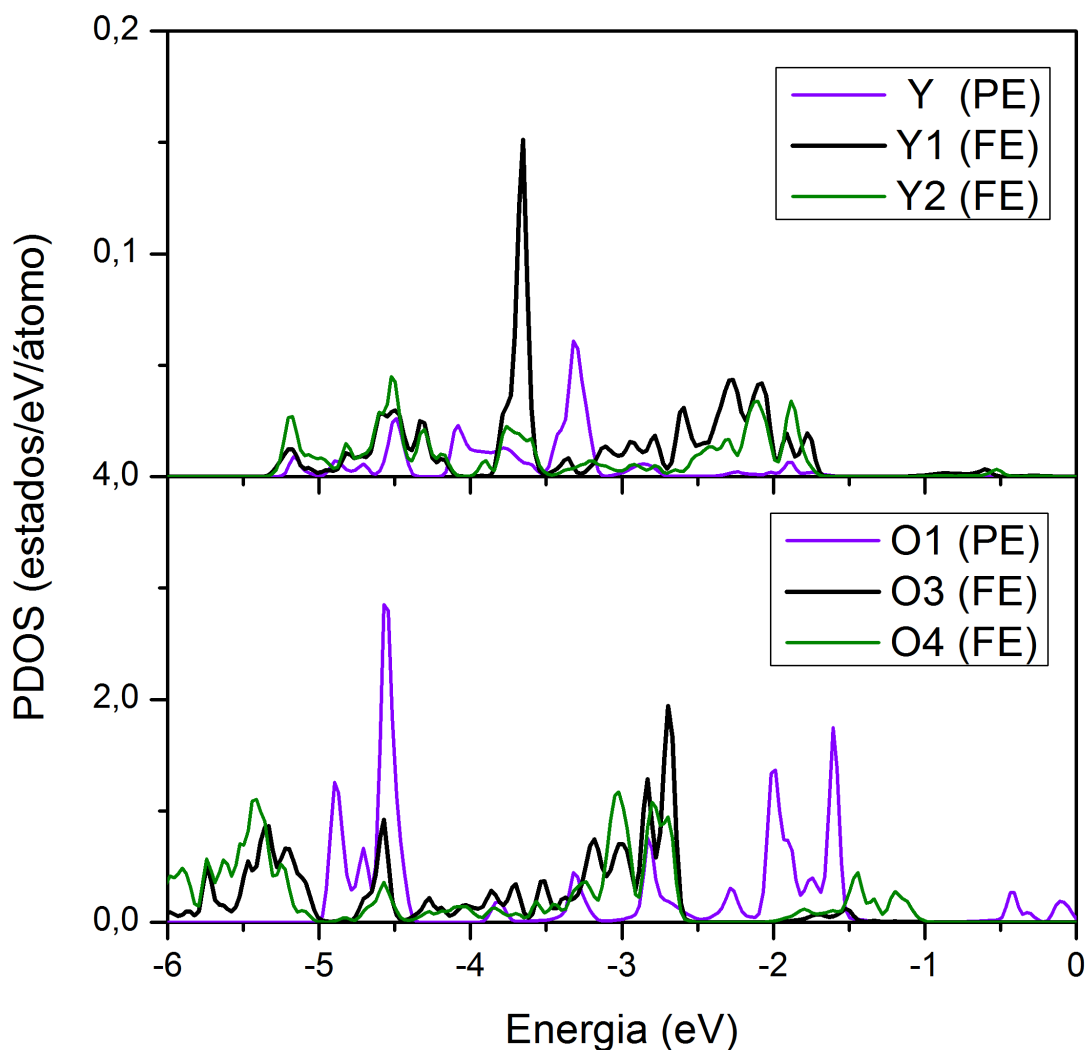
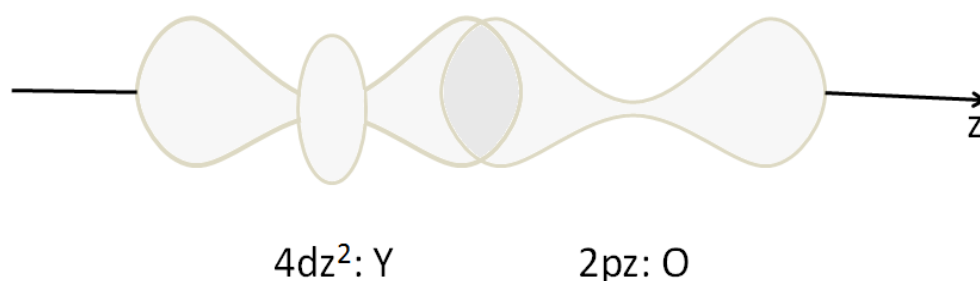


Figura 4.4 - PDOS para os Y e O, com exibição, apenas, de seus estados  $4d_{z^2}$  e  $2p_z$ , respectivamente, para as fases PE e FE do h-YMO.

Os estados  $4d_{z^2}$  do Y, de interesse, se misturam razoavelmente com  $2p_z$  do O na banda de valência, podendo eles hibridizarem-se. É o que é sinalizado ao passar para a fase FE, em uma energia de aproximadamente -3,8eV, na qual ocorre o aumento mais significativo da DOS, visivelmente indicado pela elevação do pico na mesma. Isto significa que os lóbulos

que representam estes orbitais se sobrepõem mais ainda, aumentando a população na região de sobreposição (cinza escuro), de acordo com a figura abaixo:



*Figura 4.5 - Representação da sobreposição entre os orbitais  $4d_{z^2}$  do Y e os  $2p_z$  do O por meio de lóbulos.*

Ao que parece, a hibridização ocorre mais significativamente na ligação Y1-O3 do que na Y2-O4. A população eletrônica de  $4d$  e de  $4d_{z^2}$  do Y na fase PE é de  $0,279e$  e  $0,026e$ , respectivamente. Na FE elas são  $0,296e$  e  $0,059e$ , respectivamente, para o Y1. Estes resultados implicam que a única alteração provável foi a da ligação do Y com os O dos ápices, ao longo do eixo  $c$ .

Por meio desta análise não pudemos identificar se a rehibridização da ligação Y-O ocorre em relação a um ou ambos os O dos ápices, e se de mesma maneira. Apenas podemos inferir que tal processo ocorreria com maior intensidade em relação ao mais próximo. Isto foi revelado pelas análises que seguem nas subseções a seguir, a qualitativa do mapa das densidades eletrônicas, bem como a quantitativa, de Bader.

### 4.3.3 Mapas das Densidades Eletrônicas

Os mapas das densidades eletrônicas calculadas em planos de interesse para uma análise qualitativa das ligações químicas, por ocasião da transição de fase PE-FE, são exibidos na figura seguinte:

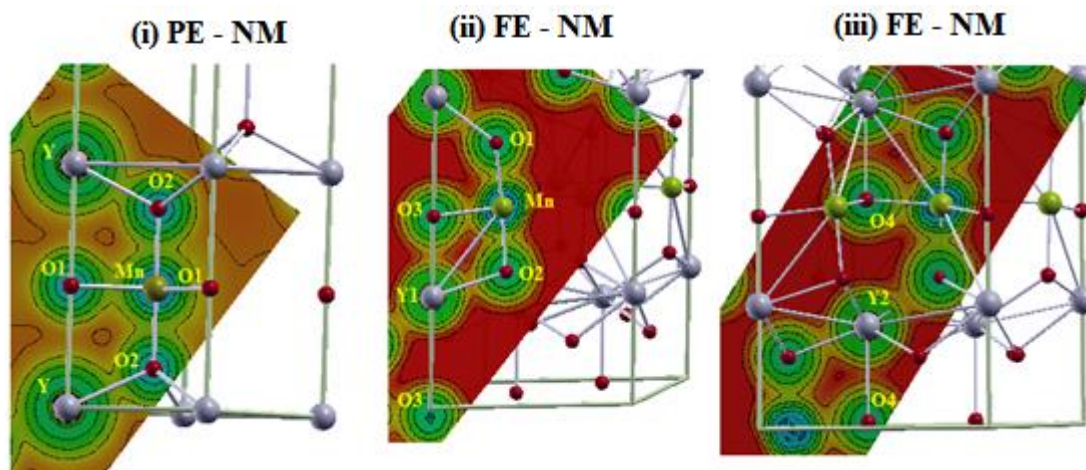


Figura 4.6- Mapas das densidades eletrônicas (calculadas pelo método FP-LAPW) para ambas as fases (i) PE e (ii e iii) FE. Os planos destacados são aqueles que, preferivelmente, contêm ligações ao longo do eixo  $c$ .

Nestes casos, uma avaliação qualitativa das densidades eletrônicas entre os átomos vizinhos,  $\rho_b$ , é visivelmente empregada pela análise das cores, em que a  $\rho(\vec{r})$  aumenta seguindo a direção das cores do arco íris, do vermelho ao violeta, e também pela sobreposição das chamadas isolinhas, de formato esférico, centradas nos núcleos. Elas exibem as regiões (determinadas pelos raios) de mesma densidade de carga. Uma sobreposição entre elas significa uma região com presença de carga compartilhada. Neste caso,  $\rho_b$  é, portanto, relativamente alta.

Na fase PE, em um plano que contém os Mn, Y, O1 e O2 há uma indicação de  $\rho_b$  relativamente alta entre os Mn e todos os seus O vizinhos, bem como entre os Y e O2. Por outro lado, a  $\rho_b$  é indicada como relativamente baixa entre Y e O1. Isto está de acordo com a maior distância entre estes (igual a 2,851 Å) em relação às outras (em que a maior é de 2,25 Å).

Ao passar para a fase FE, as  $\rho_b$  parecem praticamente inalteradas nas regiões de ligação das Mn-O e Y-O, com exceção do Y com os O dos seus ápices, na direção do eixo  $c$ . Pois, neste último caso, a  $\rho_b$  parece ter aumentado consideravelmente para um deles e reduzido bastante ou desaparecido para o outro: em uma das ligações (de menor distância) as isolinhas sobrepõem-se e na outra (de maior distância) elas se afastam bastante, sem falar que a cor na região de ligação para a primeira muda de vermelho para verde e para a segunda, aumenta a tonalidade vermelha.

O Y1, cristalograficamente diferente de Y2, da fase FE, parece se ligar mais fortemente ao seu O3 do ápice do que o Y2 com seu O4, o que é indicado pela maior sobreposição das isolinhas e consequentemente, maior acúmulo de carga. Isto já poderia ser previsto pela menor distância da ligação Y1-O3 em comparação com a Y2-O4.

Toda esta análise é simplificada na tabela abaixo:

*Tabela 4.2 - Densidades eletrônicas de ligação avaliadas qualitativamente por meio do mapa das densidades eletrônicas.*

PE			FE		
Ligações	$d$ (Å)	$\rho_b \left( \frac{e}{\text{\AA}^3} \right)$	Ligações	$d$ (Å)	$\rho_b \left( \frac{e}{\text{\AA}^3} \right)$
Mn – O1 (x3)	2,020	alta	Mn – O3 (x1)	2,047	alta
			Mn – O4 (x2)	1,986	alta
Mn – O2 (x2)	1,870	alta	Mn – O1 (x1)	1,885	alta
			Mn – O2 (x1)	1,876	alta
Y – O1 (x2)	2,851	baixa	Y1 – O3 (x1)	2,328	maior
			Y1 – O3 (x1)	3,445	menor
			Y2 – O4 (x1)	2,497	maior
			Y2 – O4 (x1)	3,276	menor
Y – O2 (x6)	2,245	alta	Y1 – O1 (x3)	2,264	alta
			Y1 – O2 (x3)	2,282	alta
			Y2 – O1 (x3)	2,237	alta
			Y2 – O2 (x3)	2,283	alta

As distâncias de ligação das Mn-O, levemente diferentes na fase PE, já indicavam que suas correspondentes  $\rho_b$  fossem parecidas, o que é reforçado pelos resultados do mapa das  $\rho(\vec{r})$ . Do mesmo modo, ao passar para a fase FE, estas distâncias não variaram muito e, portanto, as  $\rho_b$  realmente não deveriam mudar tanto.

No que se refere às ligações Y-O na fase PE, as distâncias de ligação das Y-O2 são bastante diferentes das Y-O1. Assim, também era de se esperar que houvesse uma indicação

de  $\rho_b$  diferentes para elas, sendo maior para a menor delas. Após a transição de fase, a distância de ligação da Y-O2 foi pouco alterada e, conseqüentemente, já suspeitava-se que a  $\rho_b$  também. Por outro lado, a de Y-O1, mudou bastante, sendo que já era de se esperar que  $\rho_b$  fosse sinalizado como maior para a ligação do Y com seu O1 mais próximo.

A pouca mudança observada nas regiões entre os núcleos dos Mn e dos seus vizinhos O, na fase FE, em relação as correspondentes da fase PE, pode indicar que nenhuma variação significativa ocorreu nas  $\rho_b$  entre os mesmos. Isto sustentaria a contraposição [28] à possibilidade de um deslocamento “off-center” do Mn (por razão de uma hibridização dos seus orbitais 3d com os 2p do O) [56], segundo o modelo “d<sup>0</sup> –ness” do Mn. Por outro lado, a sobreposição (refletida pela análise das cores e pelas isolinhas acompanhadas pela distância de ligação) entre as funções de onda dos Y e de um dos seus O (do ápice mais próximo) na fase FE em relação a PE, na qual era ausente, foi a mudança mais significativa. Isto nos indica que na região de ligação entre o Y e um dos O dos ápices pode ter ocorrido aumento de  $\rho_b$ . Assim, este resultado concordaria com o modelo “d<sup>0</sup> –ness” do Y [14,32].

O acordo entre as observações de ordem estrutural e de ligação por meio da DOS, bem como do mapa de  $\rho(\vec{r})$  fez inferir que, realmente uma rehibridização na ligação Y-O se manifesta durante a transição ferroelétrica. Com isto, nos interessou consolidar esta idéia quantificando as  $\rho_b$ . Para tanto, empregamos a metodologia de Bader.

#### 4.3.4 Análise de Bader

Os valores quantitativos das  $\rho_b$  nas regiões de ligação, internucleares (onde os pontos de ligação são os pontos críticos no formalismo de Bader) são exibidos na Tab. 4.3 e comparados com os resultados fornecidos pelo mapa das densidades eletrônicas. São observadas, também, as distâncias interatômicas.

Tabela 4.3 - Valores quantitativos das densidades eletrônicas nos pontos críticos de ligação,  $\rho_b$ , entre as ligações químicas presentes nas fases PE e FE como um complemento da Tabela 4.2.

PE				FE			
Ligações	$d$ (Å)	$\rho_b \left( \frac{e}{\text{Å}^3} \right)$		Ligações	$d$ (Å)	$\rho_b \left( \frac{e}{\text{Å}^3} \right)$	
		Mapa	Bader			Mapa	Bader
Mn – O1 (x3)	2,020	alta	-	Mn – O3 (x1)	2,047	alta	0,537
				Mn – O4 (x2)	1,986	alta	0,607
Mn – O2 (x2)	1,870	alta	0,675	Mn – O1 (x1)	1,885	alta	0,722
				Mn – O2 (x1)	1,876	alta	0,738
Y – O1 (x2)	2,851	baixa	0,079	Y1 – O3 (x1)	2,328	maior	0,381
				Y1 – O3 (x1)	3,445	menor	-
				Y2 – O4 (x1)	2,497	maior	0,237
				Y2 – O4 (x1)	3,276	menor	-
Y – O2 (x6)	2,245	alta	0,457	Y1 – O1 (x3)	2,264	alta	0,427
				Y1 – O2 (x3)	2,282	alta	0,415
				Y2 – O1 (x3)	2,237	alta	0,472
				Y2 – O2 (x3)	2,283	alta	0,410

Na fase PE, as  $\rho_b$  nas ligações dos Mn com os O dos seus ápices são relativamente altas. Por outro lado, uma vez que os pontos críticos não foram encontrados em relação ao plano, mesmo quando variamos alguns parâmetros computacionais para melhorar a qualidade da densidade eletrônica de valência, não obtivemos as  $\rho_b$  para este caso. A razão disto deve ser alguma característica peculiar do potencial de correlação e troca mBJ, uma vez que usando o funcional GGA, todos os pontos críticos foram encontrados. Além disto, os mesmos foram conseguidos usando a aproximação AFM-G (a apresentar), o que deve garantir as suas existências para a NM também, como são indicadas qualitativamente pelo mapa das densidades eletrônicas. É de se esperar que seus valores sejam próximos daqueles obtidos para as ligações Mn-O2, em razão dos resultados fornecidos pelo mapa das densidades eletrônicas serem parecidos para ambos, exibindo mesma tonalidade de cor e sobreposição



das isolinhas. As proximidades dos valores das distâncias internucleares para os dois casos também reforçam este argumento. Do mesmo modo, as  $\rho_b$  para as ligações entre o Y e seus seis vizinhos O2 não apicais, mais próximos, são relativamente altas, enquanto que em relação aos dois O1 apicais, são baixas, conforme previsto nas análises qualitativas.

Ao passar para a fase FE, assim como as distâncias internucleares, as  $\rho_b$  foram praticamente inalteradas para as ligações Mn-O e as do Y com seus seis vizinhos O não apicais, o que era de se esperar, visto que as invariâncias das distâncias internucleares não levam a prever nenhuma atividade química. Em contrapartida, as  $\rho_b$  aumentaram consideravelmente para as ligações dos Y com os seus vizinhos O dos ápices que tiveram as distâncias reduzidas após a transição de fase, e desapareceram para os que tiveram os comprimentos de ligação aumentados. Isto é um indício de que alguma atividade química pode ser responsável pela distorção ferroelétrica, sendo que a maior contribuição é devido a Y1-O3 com maior deslocamento do Y e aumento de  $\rho_b$ .

Após a transição de fase PE-FE, as poucas alterações nas ligações Mn-O observadas em ambas as análises qualitativas e quantitativas excluem o mecanismo “ $d^0$  – ness” do Mn [56]. Por outro lado, o significativo aumento de carga na região do ponto crítico de ligação entre os Y e um dos O dos seus ápices concorda com o mecanismo “ $d^0$  – ness” do Y [14]. Além disto, as mesmas observações foram obtidas experimentalmente [32].

Como se verifica, nas fases PE e FE considerando a aproximação NM, os resultados fornecidos via análise de Bader são consistentes com as mudanças estruturais, com a análise da DOS e com os mapas das densidades eletrônicas. Eles têm mostrado, em primeira instância, que uma rehibridização nas ligações Y-O, poderia ser a responsável pela distorção ferroelétrica. Isto se consolidaria ao considerar a outra aproximação extrema, o magnético AFM-G. É o que será explorado na seção seguinte.

## 4.4 Aproximação Magnética (AFM-G)

### 4.4.1 Propriedades Estruturais

A relaxação da estrutura com aproximação AFM-G foi realizada usando parâmetros de estrutura do estado PM (de fraca interação de troca) para a fase PE [31] e AFM-NC (de forte interação de troca) para FE [62], embora tenhamos estudado esta última em alta temperatura também, em que seu estado é PM, assim como para o caso anterior.

As distâncias interatômicas experimentais e calculadas, de equilíbrio, são apresentadas na tabela seguinte:

*Tabela 4.4 - Distâncias interatômicas,  $d$ , de equilíbrio, no h-YMO, calculadas para a aproximação AFM-G e comparadas com dados experimentais. Os parênteses nas ligações exibem as quantidades de ligações equivalentes correspondentes.*

PE			FE		
Ligações	$d$ (Å)		Ligações	$d$ (Å)	
	PM (exp.)	AFM-G (calc.)		AFM-NC (exp.)	AFM-G (calc.)
Mn – O1 (x3)	2,089	2,067	Mn – O3 (x1)	2,107	2,046
			Mn – O4 (x2)	2,025	2,089
Mn – O2 (x2)	1,865	1,889	Mn – O1 (x1)	1,850	1,889
			Mn – O2 (x1)	1,898	1,883
Y – O1 (x2)	2,835	2,873	Y1 – O3 (x1)	2,317	2,329
			Y1 – O3 (x1)	3,387	3,426
			Y2 – O4 (x1)	2,424	2,454
			Y2 – O4 (x1)	3,279	3,301
Y – O2 (x6)	2,304	2,289	Y1 – O1 (x3)	2,272	2,299
			Y1 – O2 (x3)	2,297	2,326
			Y2 – O1 (x3)	2,296	2,283
			Y2 – O2 (x3)	2,283	2,328

Do mesmo modo como ocorreu com a aproximação NM, não é observada nenhuma alteração relevante nos comprimentos de ligação entre íons da estrutura relaxada com aproximação AFM-G, em relação aos experimentais. Deste modo, garantimos que também neste caso, os efeitos de temperatura (em relação ao estado fundamental,  $T=0K$ ) pouco influenciam nas propriedades estruturais tanto para a fase PE (de mais alta temperatura) como para a FE.

As observações a respeito das ligações do Mn com seus vizinhos O, no que se refere ao seu deslocamento “off-center”, são as mesmas do caso NM, bem como as do Y com os mesmos, que também o coordenam. Portanto, a única alteração estrutural considerável que ocorre durante a transição da fase PE para FE é o deslocamento do Y em relação aos seus vizinhos O dos ápices. Assim como acontece com a aproximação NM, isto indicaria que alguma atividade química nas ligações Y-O é responsável por tal distorção levando a uma assimetria da rede e, conseqüentemente, um momento de dipolo elétrico líquido. Deste modo, o mecanismo “ $d^0$  – ness” do Y [14] também poderia ser atribuído a este fato para explicar a origem ferroelétrica do composto h-YMO.

Um cálculo da DOS, também foi realizado para a aproximação AFM-G, cujos resultados seguem na próxima subseção.

#### **4.4.2 Densidade de Estados Eletrônicos**

Numa aproximação AFM-G é de se esperar mudanças no gráfico da TDOS em relação ao gerado para a NM. A razão disto é que no caso presente existem efeitos de troca de spins, o que promovem alterações das possíveis energias dos elétrons. O resultado é exibido como segue:

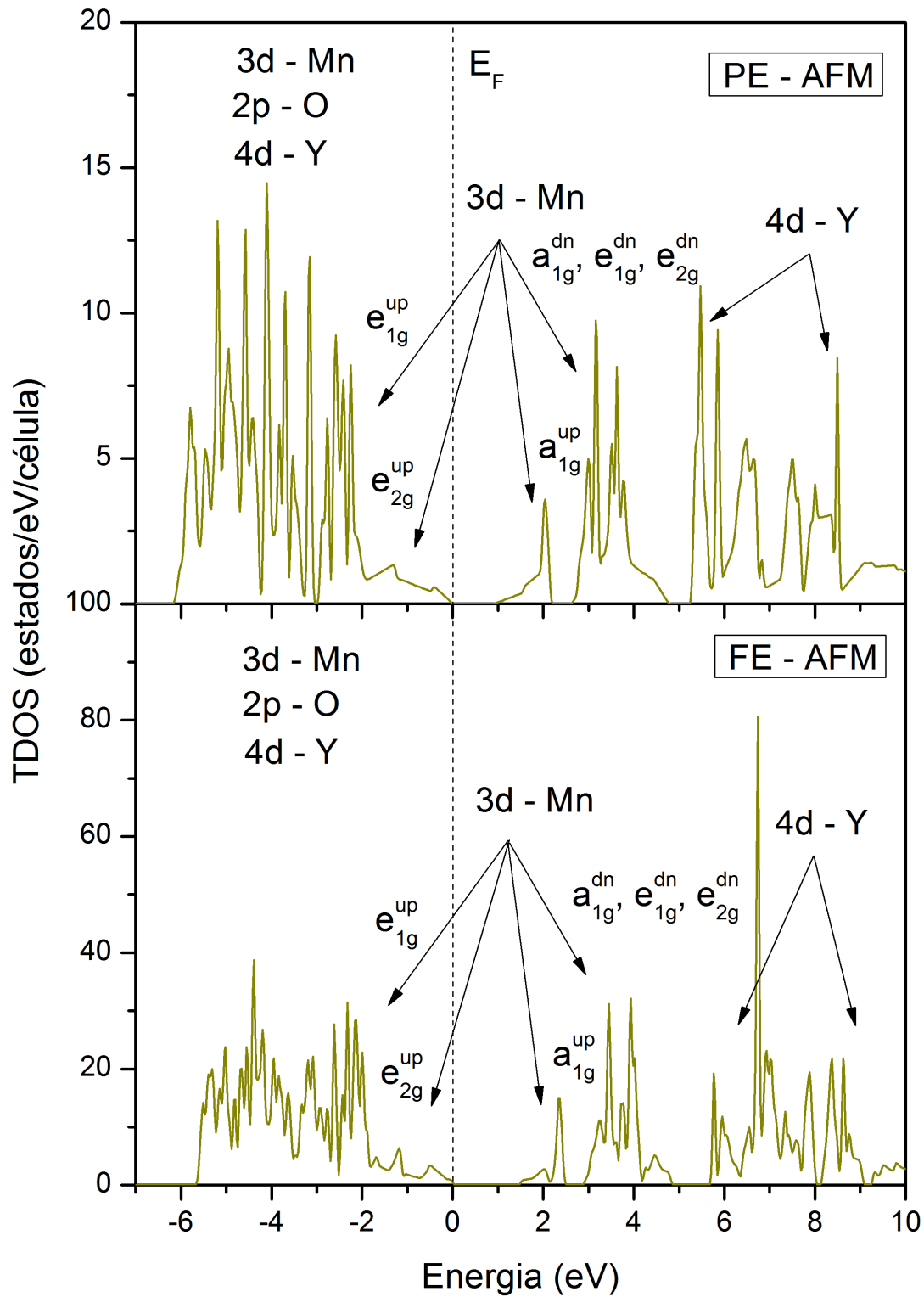


Figura 4.7 - TDOS do h-YMO nas fases PE e FE, simulando arranjo magnético dos íons Mn com aproximação AFM-G. A linha tracejada indica o nível de Fermi.

Nota-se que realmente na fase PE, bem como na FE, os estados  $e_{1g}$ ,  $e_{2g}$  e  $a_{1g}$  se desdobram como uma consequência das interações de troca de spins eletrônicos entre cada

Mn e os outros íons magnéticos, que são de mesma natureza, na rede. Deste modo, como existem dois estados de spins possíveis, sendo que a troca exige um gasto ou acréscimo de energia, as mesmas são degeneradas e, portanto,  $e_{1g}$  se desdobra em  $e_{1g}^{up}$  e  $e_{1g}^{dn}$ ;  $e_{2g}$  em  $e_{2g}^{up}$  e  $e_{2g}^{dn}$  e  $a_{1g}$  em  $a_{1g}^{up}$  e  $a_{1g}^{dn}$ . O topo da banda de valência é predominado pelos estados  $e_{2g}^{up}$  e o fundo da de condução, pelos  $a_{1g}^{up}$ , sendo que  $a_{1g}^{dn}$ ,  $e_{1g}^{dn}$  e  $e_{2g}^{dn}$  se misturam em uma energia mais elevada. A uma energia ainda mais elevada é formado um bloco de estados 4d do Y.

Após a transição de fase, a única diferença observada na banda de condução foi o deslocamento do bloco de  $a_{1g}^{up}$  abrindo ainda mais o gap. A razão disto é a mesma explicada na aproximação NM.

Para a fase PE, encontramos o gap (entre  $e_{2g}^{up}$  ocupado e  $a_{1g}^{up}$  vazio) como sendo 1,03eV, em que utilizamos a TB-mBJ melhorada. Não é de nosso conhecimento um trabalho experimental até então, mas existe outro teórico [57], em que as aproximações LSDA e LSDA + U resultaram em gaps de valores 0,47eV e 1,28eV, respectivamente.

No que se refere a fase FE, encontramos o gap como sendo 1,67eV, para o qual utilizamos, também, a TB-mBJ melhorada. É um resultado que se aproxima mais do experimental [60,61], 1,55eV, do que outros que tem sido calculados em outros trabalhos [57,59], nos quais foram empregados funcionais de correlação e troca do tipo LSDA e LSDA + U.

O tratamento dos efeitos de correlação e troca por meio do funcional LSDA resultou em um gap muito diferente do esperado. Apesar de que o bloco formado pelos estados d do Mn no fundo da banda de condução para este caso seja parecido com o obtido com o potencial mBJ, ele é mais deslocado em relação a este, no sentido de fechar mais o gap.

Por outro lado, o emprego do LSDA + U levou a um gap melhor, assim como o que obtivemos ao usar o potencial TB-mBJ para semicondutor. Contudo, com LSDA + U os estados  $e_{2g}$  não predominam o topo da banda de valência, o que é verificado no nosso caso (e também com o emprego de LSDA). Eles se localizam a uma energia mais baixa, sendo que o topo da banda referida é predominado por estados 2p de O. Acreditamos, pois, que nossos resultados são mais verdadeiros tendo em vista que existe uma indicação de que os estados  $e_{2g}$  realmente devem ocupar o topo de tal banda [63].

As discrepâncias dos blocos d e  $e_{2g}$  de Mn causadas pelos funcionais LSDA e LSDA + U, respectivamente, em relação aos respectivos blocos formados pelo potencial TB-mBJ, de melhor gap, pode significar que a magnitude da força do campo cristalino bípíramidal trigonal é mais precisa para este último, o que indica uma melhor qualidade em seus cálculos. Com

isto, podemos entender que o gap para a fase PE, também obtido com mBJ, igualmente possa ser o mais preciso.

A diferença entre os gaps experimental e o que calculamos, como já foi mencionado durante a mesma discussão no tópico da aproximação NM, não deve deslegitimar a conveniência das nossas aproximações. O nosso interesse é de cunho meramente qualitativo no que se refere a presente seção, bem como a seguinte, na qual avaliamos o comportamento das cargas eletrônicas nas regiões interiônicas.

Em relação às mudanças na banda de valência, o pico mais proeminente é o do estado  $4d_{z^2}$  do Y, que se mistura com  $2p_z$  do O, conforme Fig. 4.7, melhor visualizado no gráfico da sua PDOS, não exibida para este caso. Quanto aos estados  $3d_{z^2}$  do Mn, nenhuma alteração perceptível foi verificada. Foi o que ocorreu no caso com aproximação NM. Todavia, na situação presente o pico de  $4d_{z^2}$  do Y é menos pronunciado.

Estes resultados apenas iniciam a sustentação do mecanismo “ $d^0$  – ness” do Y [14] como causador da distorção ferroelétrica no h-YMO pelo confronto das duas situações de configurações extremas sugeridas. Nas subseções seguintes são identificados com qual ou quais O o Y se hibridiza e com qual intensidade.

#### 4.4.3 Mapas das Densidades Eletrônicas

Os mapas das densidades eletrônicas para as estruturas otimizadas com aproximação AFM-G são exibidos na figura em seguida.

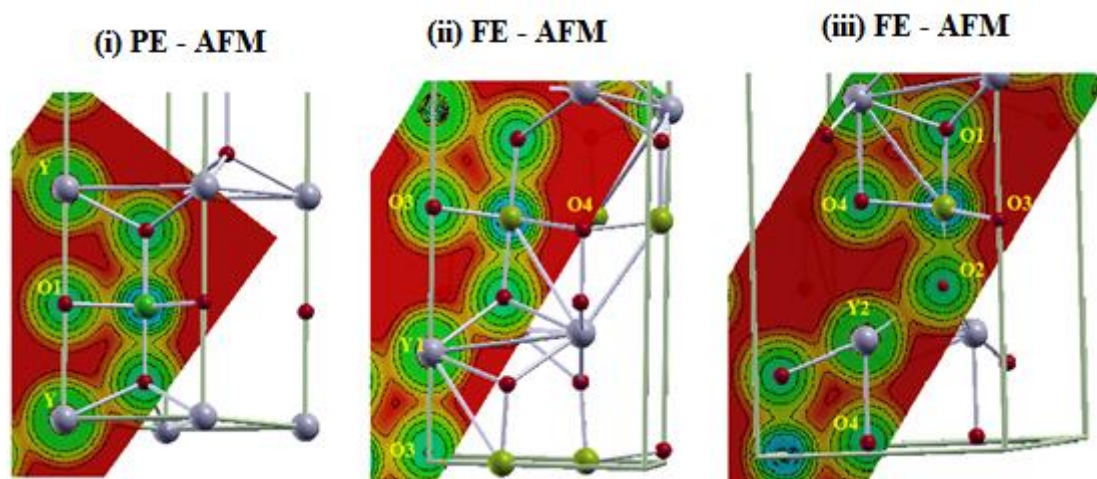


Figura 4.8 - Mapa das densidades eletrônicas (calculadas pelo método FP-LAPW) para ambas as fases PE e FE. Os planos destacados são aqueles que contêm, preferivelmente, as ligações ao longo do eixo  $c$ .

Na fase PE, em um plano que contém os Y, Mn, O1 e O2, as  $\rho_b$  das ligações Mn-O são sinalizadas como relativamente altas bem como Y-O2. Por outro lado, elas são apontadas como sendo baixas para as Y-O1.

Ao passar para a fase FE, as  $\rho_b$  das ligações na bípíramide Mn-O<sub>5</sub> e em Y-O parecem não terem sofrido modificações com exceção das ligações do Y com seus vizinhos O dos ápices: elas visivelmente aumentaram em relação ao mais próximo e reduziram ainda mais ou desapareceram em relação ao mais distante.

Sendo os dois Y da fase PE cristalograficamente diferentes na FE, mas similarmente ligados aos O, o maior aumento de  $\rho_b$  ocorreu para Y1-O3 em vez de Y2-O4. Contudo, ambos podem contribuir para o surgimento de um momento de dipolo elétrico líquido no composto.

Toda esta análise foi simplificada em uma tabela exibida a seguir:

Tabela 4.5 - Densidades eletrônicas avaliadas qualitativamente por meio do mapa das densidades eletrônicas.

PE			FE		
Ligações	$d$ (Å)	$\rho_b \left( \frac{e}{\text{Å}^3} \right)$	Ligações	$d$ (Å)	$\rho_b \left( \frac{e}{\text{Å}^3} \right)$
Mn – O1 (x3)	2,067	alta	Mn – O3 (x1)	2,046	alta
			Mn – O4 (x2)	2,089	alta
Mn – O2 (x2)	1,889	alta	Mn – O1 (x1)	1,889	alta
			Mn – O2 (x1)	1,883	alta
Y – O1 (x2)	2,873	baixa	Y1 – O3 (x1)	2,329	maior
			Y1 – O3 (x1)	3,426	menor
			Y2 – O4 (x1)	2,454	maior
			Y2 – O4 (x1)	3,301	menor
Y – O2 (x6)	2,289	alta	Y1 – O1 (x3)	2,299	alta
			Y1 – O2 (x3)	2,326	alta
			Y2 – O1 (x3)	2,283	alta
			Y2 – O2 (x3)	2,328	alta

A pouca diferença das distâncias de ligação no que se refere às bípíramides Mn-O<sub>5</sub> na fase PE e, até mesmo em relação àsquelas da fase FE, explica as mesmas previsões de  $\rho_b$ , relativamente alta, para todas elas.

No que se refere às ligações Y-O, o mesmo argumento acima é válido para Y-O<sub>2</sub>, em que também se prevê um valor de  $\rho_b$  relativamente alto para ambas as fases. Por outro lado, a mudança drástica dos comprimentos de ligação dos Y-O<sub>1</sub> podem ser um reflexo do que se prevê para as  $\rho_b$  exibidas na tabela acima, ou seja algum mecanismo químico pode está associado às mudanças estruturais do composto.

Assim como ocorreu ao realizar uma aproximação NM para o estado PM, não foi verificada nenhuma atividade química na bípíramide Mn-O<sub>5</sub> e, portanto, não há nenhum sinal de mecanismo “d<sup>0</sup>-ness” do Mn [56] como causador da distorção ferroelétrica do h-YMO. Do mesmo modo, também, a isto poderia ser atribuído o mecanismo “d<sup>0</sup>-ness” do Y [14]. É um



resultado que reforçaria a conveniência das duas aproximações realizadas para o estado PM, realística, do composto em estudo.

A quantificação da previsão que fizemos para a  $\rho_b$  usando o recurso visual qualitativo (mapa das densidades eletrônicas) foi realizada por meio do emprego da metodologia de Bader como segue na próxima subseção.

#### 4.4.4 Análise de Bader

Os valores de  $\rho_b$  previstos qualitativamente foram calculados e são exibidos e comparados na tabela seguinte.

*Tabela 4.6- Valores quantitativos das densidades eletrônicas nos pontos críticos de ligação,  $\rho_b$ , entre as ligações químicas presentes nas fases PE e FE como um complemento da Tabela 4.6.*

PE				FE			
Ligações	$d$ (Å)	$\rho_b \left( \frac{e}{\text{\AA}^3} \right)$		Ligações	$d$ (Å)	$\rho_b \left( \frac{e}{\text{\AA}^3} \right)$	
		Mapa	Bader			Mapa	Bader
Mn – O1 (x3)	2,067	alta	0,505	Mn – O3 (x1)	2,046	alta	0,528
				Mn – O4 (x2)	2,089	alta	0,476
Mn – O2 (x2)	1,889	alta	0,743	Mn – O1 (x1)	1,889	alta	0,751
				Mn – O2 (x1)	1,883	alta	0,765
Y – O1 (x2)	2,873	baixa	0,090	Y1 – O3 (x1)	2,329	maior	0,383
				Y1 – O3 (x1)	3,426	menor	-
				Y2 – O4 (x1)	2,454	maior	0,277
				Y2 – O4 (x1)	3,301	menor	-
Y – O2 (x6)	2,289	alta	0,409	Y1 – O1 (x3)	2,299	alta	0,390
				Y1 – O2 (x3)	2,326	alta	0,377
				Y2 – O1 (x3)	2,283	alta	0,415
				Y2 – O2 (x3)	2,328	alta	0,369

Os valores concordam perfeitamente com as previsões qualitativas apontadas pelas observações locais de mudanças estruturais, pelas análises da DOS e, também, dos mapas das densidades eletrônicas.

Assim como indicadas pelas análises referidas anteriormente, as  $\rho_b$ , expressadas numericamente na tabela, são relativamente altas em todas as ligações Mn-O presentes na bípíramide  $\text{MnO}_5$  do cristal na fase PE. Elas praticamente se mantiveram assim na fase FE.

Em relação às ligações Y-O, as  $\rho_b$  são relativamente altas nas Y-O2 da fase PE e se mantêm assim na FE. De modo diferente, elas são aumentadas em relação aos ápices mais próximos e reduzidas ou quebradas em relação aos mais distantes nas ligações Y-O1, ao passar para a fase FE.

Outro fato é que realmente uma maior hibridização na ligação Y1-O3 do que na Y2-O4 é o que promove as suas maiores variações das distâncias de ligação e, conseqüentemente, uma maior contribuição para o momento de dipolo elétrico efetivo.

Como último resultado exibiremos as observações a respeito dos efeitos térmicos como segue.

#### 4.5 O Efeito térmico sobre as Densidades Eletrônicas

Em ambas as simulações, NM e AFM-G, otimizamos as fases PE e FE. Isto significa que o composto foi estudado a 0K, em razão da natureza da teoria DFT. É uma descrição razoável para a fase FE (que se estabiliza em torno de 913K), mas pode ser questionável para a PE, que, seria estável acima de 1220K. Com esta temperatura a expansão da estrutura deveria ser considerável porque ela poderia afetar as propriedades eletrônicas (tal como a distribuição de densidade de carga eletrônica). Por isto, para ambas as aproximações, a fase PE foi estudada, também, com a estrutura experimental na temperatura ambiente, a fim de avaliarmos os efeitos térmicos sobre as  $\rho_b$  na fase referida. Daí, obtivemos a tabela seguinte:

Tabela 4.7 – Efeitos térmicos sobre as  $\rho_b$  das ligações das fases PE das estruturas com aproximações NM e AFM-G.

Ligações	Aprox. NM				Aprox. AFM-G			
	NM		PM		AFM-G		AFM-NC	
	$d$ (Å)	$\rho_b \left( \frac{e}{\text{Å}^3} \right)$	$d$ (Å)	$\rho_b \left( \frac{e}{\text{Å}^3} \right)$	$d$ (Å)	$\rho_b \left( \frac{e}{\text{Å}^3} \right)$	$d$ (Å)	$\rho_b \left( \frac{e}{\text{Å}^3} \right)$
<b>Mn-O2</b>	1,870	0,675	1,865	0,691	1,889	0,743	1,860	0,794
<b>Mn-O1</b>	2,020	-	2,089	-	2,067	0,505	2,089	0,467
<b>Y-O2</b>	2,245	0,457	2,304	0,400	2,289	0,409	2,306	0,391
<b>Y-O1</b>	2,850	0,079	2,835	0,083	2,873	0,090	2,835	0,094

As  $\rho_b$  das ligações teóricas, em ambas as aproximações, são pouco diferentes das experimentais (em que para obtê-las, simulamos a estrutura sem relaxar seus parâmetros). É um resultado que já era previsto quando os efeitos térmicos pouco alteraram as distâncias das ligações também exibidas na tabela acima. Sendo assim, o tratamento da fase PE, bem como o da FE, foi realizado convenientemente ao aplicar a metodologia da teoria do estado fundamental, a DFT.

Embora a natureza da DFT, em teoria não incluiria sistemas com efeitos térmicos, na prática ela realmente pode ser empregada para avaliar propriedades de materiais se a estrutura eletrônica referente aos mesmos, varia lentamente com a temperatura (1eV ~11600K). Uma pouca variação dos parâmetros de estrutura otimizados quando comparados com os experimentais, podem indicar irrelevância de tais efeitos.

Como se verificou, todos os resultados apontados pelas duas configurações extremas, NM e AFM-G, convergiram para rehibridizações das ligações Y-O, ao longo de c, como causadoras da distorção ferroelétrica, sendo esta descrita pelo mecanismo  $d^0$  – ness do Y [14], além de dispensar de forma segura, o mecanismo  $d^0$  – ness do Mn [56]. Com isto, pudemos consolidar, que, de fato, a origem da ferroeletricidade do h-YMO é devido a tal mecanismo, o que nos rendeu uma publicação deste trabalho [64].

## 5 Mecanismo de Ferroeletricidade do h-LMO

### 5.1 Estruturas Cristalinas nas Fases Paraelétrica e Ferroelétrica

As estruturas cristalinas hexagonais do h-LMO são semelhantes às aquelas correspondentes do  $\text{YMnO}_3$ . Elas também apresentam grupo espacial  $P6_3/mmc$  e  $P6_3cm$  nas fases PE e FE, respectivamente. Além disto, se referindo a cada caso, os dois compostos dispõem de mesma quantidade de átomos por célula primitiva. Para o caso presente, tais estruturas são exibidas abaixo:

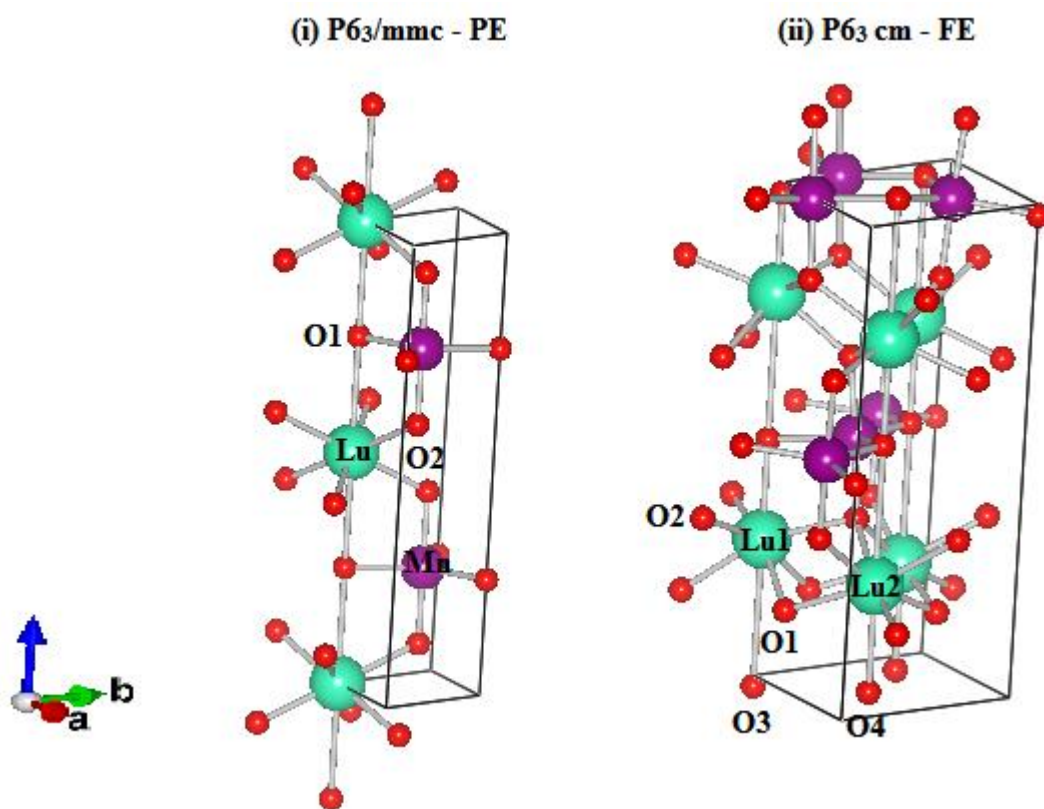


Figura – 5.1 – Estrutura cristalina do h-LMO nas fases (i) PE e (ii) FE. Na PE, todos os  $\text{Lu}^{3+}$  são cristalograficamente equivalentes, enquanto que na FE, eles são diferentes, sendo designados por Lu1 e Lu2.

Além da ocupação dos Lu (de menor tamanho) nos sítios dos Y, a única diferença entre as estruturas dos h-LMO e h-YMO é que a bipirâmide  $\text{MnO}_5$  do primeiro é mais inclinada. Pois, quanto menor for o raio iônico de R na família dos compostos h-RMO, maior

será a rotação de  $\text{MnO}_5$  [35], assim como ocorre com as perovskitas [65]. Isto promove uma maior polarização elétrica para o composto [36]. Além do mais, a do próprio íon R é tanto maior quanto menor ele for [35], o que também pode contribuir para alterar a global, do cristal. Sendo assim, o raio iônico menor do  $\text{Lu}^{3+}$  em relação ao do  $\text{Y}^{3+}$ , leva a que a polarização no h-LMO seja maior do que no h-YMO.

Deixando de lado estas diferenças, as semelhanças entre estes dois compostos nos indicavam que a história a respeito do h-LMO seria a mesma do h-YMO, para o qual ela foi completamente detalhada e consistente anteriormente. Portanto, é olhando para lá também, que sustentamos os resultados obtidos para o caso presente.

Foram mantidas as mesmas convenções de índices para as nomenclaturas dos íons em ambas as fases PE e FE.

## 5.2 Detalhes dos Cálculos

Tratamos as fases PE e FE do h-LMO nos limites de altas temperaturas, assim como o h-YMO, sendo que no caso atual o trabalho foi fruto de uma colaboração, o que gerou outra publicação [38] cujos resultados e discussões serão apresentados nas próximas seções.

Realizamos os cálculos em circunstâncias parecidas com as do h-YMO, exceto que usamos  $R_{\text{AK}_{\text{max}}} = 8$  para limitar a quantidade de ondas planas nas regiões intersticiais e, também, 10 pontos  $k$  na primeira zona de Brillouin. Os estados eletrônicos de valência do Lu são 5s, 5p, 4f, 5d e 6s.

Na aproximação AFM-G, diferentemente do h-YMO, os parâmetros de rede e posições atômicas foram relaxados usando o funcional de correlação e troca GGA com parametrização Wu-Cohen (GGA-WC) [66]. Além disto, empregou-se o potencial TB-mBJ melhorado para tratar a fase FE referente a tal aproximação magnética. Por outro lado, na aproximação NM, o referido procedimento foi efetuado do mesmo modo como foi realizado para o h-YMO.

### **5.3 Aproximações Não Magnética (NM) e Magnética (AFM-G)**

#### **5.3.1 Propriedades Estruturais**

As estruturas cristalinas centrossimétricas e não centrossimétricas, simuladas com aproximação NM dos íons Mn, foram inicialmente construídas com parâmetros de estrutura obtidos em altas temperaturas [67,37]. Por outro lado, aquelas simuladas com aproximação AFM-G foram construídas inicialmente com tais parâmetros determinados em alta temperatura [67] para o primeiro caso (PE), mas em baixa [68] para o segundo (FE). Em seguida, elas foram computacionalmente relaxadas. As tabelas com as distâncias de ligação otimizadas são apresentadas a seguir:

*Tabela 5.1 - Distâncias interatômicas,  $d$ , de equilíbrio, no h-LMO, calculadas para a aproximação NM e comparadas com dados experimentais. Os parênteses nas ligações exibem as quantidades de ligações equivalentes correspondentes.*

NM					
PE			FE		
Ligações	$d$ (Å)		Ligações	$d$ (Å)	
	PM (exp.)	NM (calc.)		PM (exp.)	NM (calc.)
Mn – O1 (x3)	2,013	1,976	Mn – O3 (x1)	2,044	2,030
			Mn – O4 (x2)	2,024	1,974
Mn – O2 (x2)	1,868	1,900	Mn – O1 (x1)	1,896	1,892
			Mn – O2 (x1)	1,865	1,879
Lu – O1 (x2)	2,840	2,900	Lu1 – O3 (x1)	2,245	2,305
			Lu1 – O3 (x1)	3,435	3,404
			Lu2 – O4 (x1)	2,389	2,466
			Lu2 – O4 (x1)	3,291	3,242
Lu – O2 (x6)	2,235	2,215	Lu1 – O1 (x3)	2,219	2,224
			Lu1 – O2 (x3)	2,278	2,258
			Lu2 – O1 (x3)	2,237	2,210
			Lu2 – O2 (x3)	2,270	2,248

Tabela 5.2 - Distâncias interatômicas,  $d$ , de equilíbrio, no h-LMO, calculadas para a aproximação AFM e comparadas com dados experimentais. Os parênteses nas ligações exibem as quantidades de ligações equivalentes correspondentes.

AFM					
PE			FE		
Ligações	$d$ (Å)		Ligações	$d$ (Å)	
	PM (exp.)	AFM (calc.)		AFM (exp.)	AFM (calc.)
<b>Mn – O1 (x3)</b>	2,013	2,012	<b>Mn – O3 (x1)</b>	2,019	2,019
			<b>Mn – O4 (x2)</b>	2,029	2,007
<b>Mn – O2 (x2)</b>	1,868	1,872	<b>Mn – O1 (x1)</b>	1,877	1,871
			<b>Mn – O2 (x1)</b>	1,865	1,865
<b>Lu – O1 (x2)</b>	2,840	2,829	<b>Lu1 – O3 (x1)</b>	2,258	2,243
			<b>Lu1 – O3 (x1)</b>	3,424	3,426
			<b>Lu2 – O4 (x1)</b>	2,391	2,365
			<b>Lu2 – O4 (x1)</b>	3,291	3,305
<b>Lu – O2 (x6)</b>	2,235	2,229	<b>Lu1 – O1 (x3)</b>	2,237	2,224
			<b>Lu1 – O2 (x3)</b>	2,288	2,269
			<b>Lu2 – O1 (x3)</b>	2,234	2,216
			<b>Lu2 – O2 (x3)</b>	2,267	2,263

Em ambas as tabelas, percebe-se que as distâncias de ligação calculadas são pouco diferentes das experimentais, o que mostra que os efeitos térmicos foram irrelevantes, assim como para o h-YMO.

Após a transição de fase, a mudança que ganha mais notoriedade aqui também, em ambas as aproximações, é o deslocamento do Lu (que corresponde ao Y no cristal h-YMO) em relação aos seus vizinhos O dos ápices, ao longo do eixo c. Diz - se então que a simetria da rede foi baixada, o que promove uma polarização espontânea.



Embora o Lu tenha menor raio do que o Y, ele se aproxima ainda mais dos O dos ápices mais próximos e se afasta dos mais distantes. Enquanto o Y teve uma variação de 13% e 15% em seus deslocamentos relativos de aproximação e de afastamento, respectivamente, dos O vizinhos dos ápices, o Lu variou 21% e 17%, seguindo a mesma ordem. A razão disto poderia ser a ocorrência de uma hibridização mais forte na ligação mais curta e uma menos forte na mais longa, em comparação com aquelas observadas para a Y-O no h-YMO .

Os resultados e discussões sobre a causa da distorção ferroelétrica no h-LMO serão apresentados nas seções seguintes.

### **5.3.2 Densidade de Estados**

O gráfico das TDOS para as estruturas PE e FE simuladas com aproximação NM é exibido na figura seguinte.

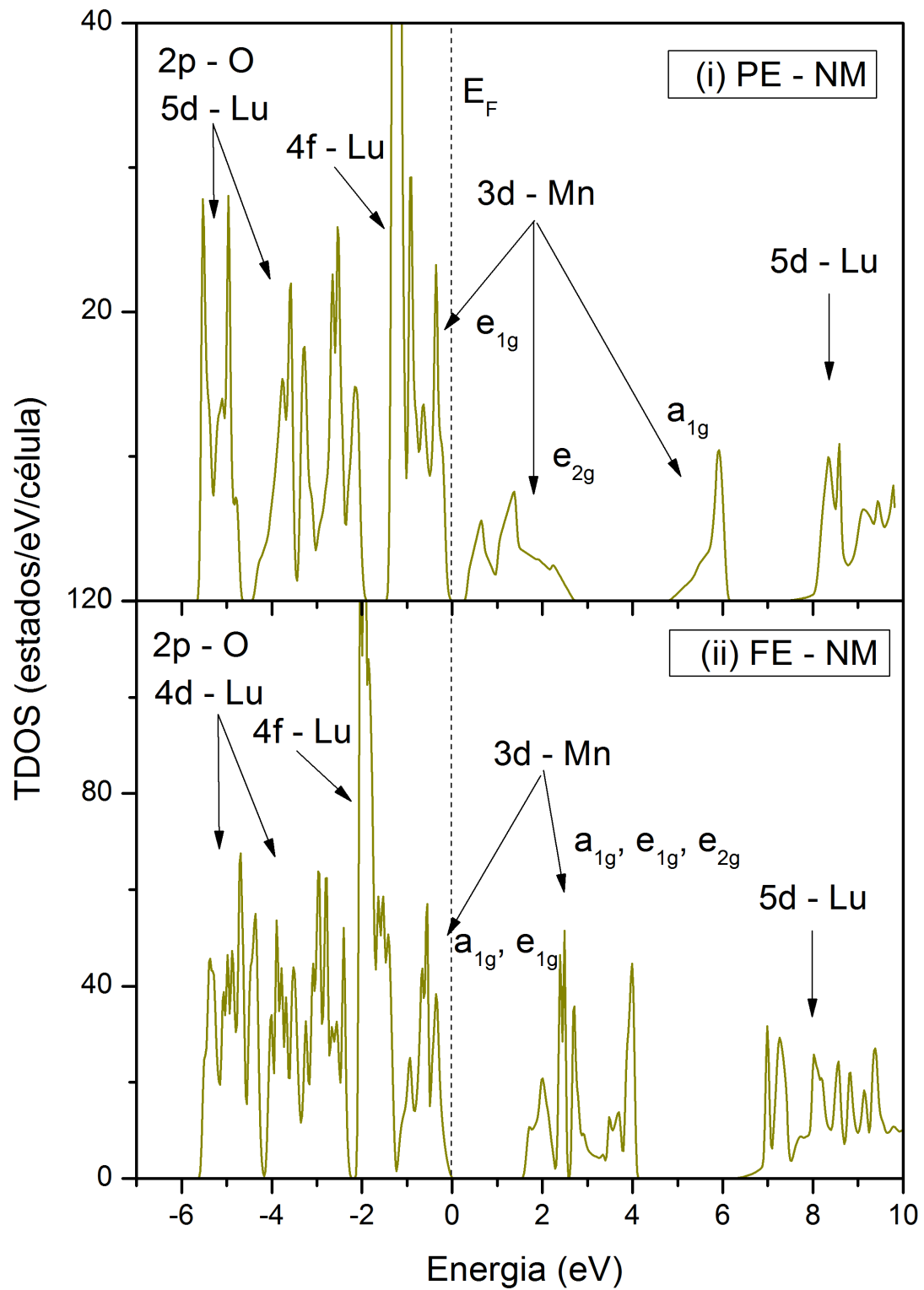


Figura 5.2 – TDOS do *h*-LMO para as fases (i) PE e (ii) FE das estruturas com aproximação NM.

Os desdobramentos dos estados d de Mn nas fases PE e FE com aproximação NM, bem como com AFM-G (não exibida) ocorrem pelas mesmas razões apresentadas para o caso

do h-YMO. Os estados desdobrados no caso presente formam blocos similares aos do composto referido. Assim também acontece com os 5d do Lu. A novidade, neste caso, é a presença dos 4f do Lu, que se encontram bem localizados na banda de valência.

Os valores dos gaps nas duas fases (para ambas aproximações NM e AFM-G) indicam caráter semicondutor para o h-LMO. Para a fase PE, foram obtidos valores de 0,3 eV (NM) e 1,1 eV (AFM-G) em nossos cálculos. Pois, embora não se conheça um resultado experimental para comparar, espera-se que eles realmente sejam não nulos, de acordo com uma indicação indireta de um trabalho experimental [58]. Para a fase FE, foram encontrados gaps de 1,6 eV (NM) e 2,0 eV (AFM-G), próximos dos valores experimentais [16,69], entre 1,1 e 1,5 eV. A diferença entre os valores de gaps das aproximações NM e AFM-G se deve aos efeitos de troca presentes na segunda.

O gráfico da PDOS para a avaliação das possíveis mudanças das ligações químicas, após a transição das fases simuladas com aproximação NM, é exibido na Fig. 5.3, sendo que só são explicitados os estados  $5d_{z^2}$  do Lu e  $2p_z$  do O das ligações Lu-O1 (PE) e as suas correspondentes da fase FE na banda de valência. A razão disto é que, assim como ocorreu no caso do h-YMO, não foi observada nenhuma mudança significativa para os outros estados do Y, bem como para aqueles das ligações Y-O2 (PE) e Mn-O após a transição de fase PE para FE.

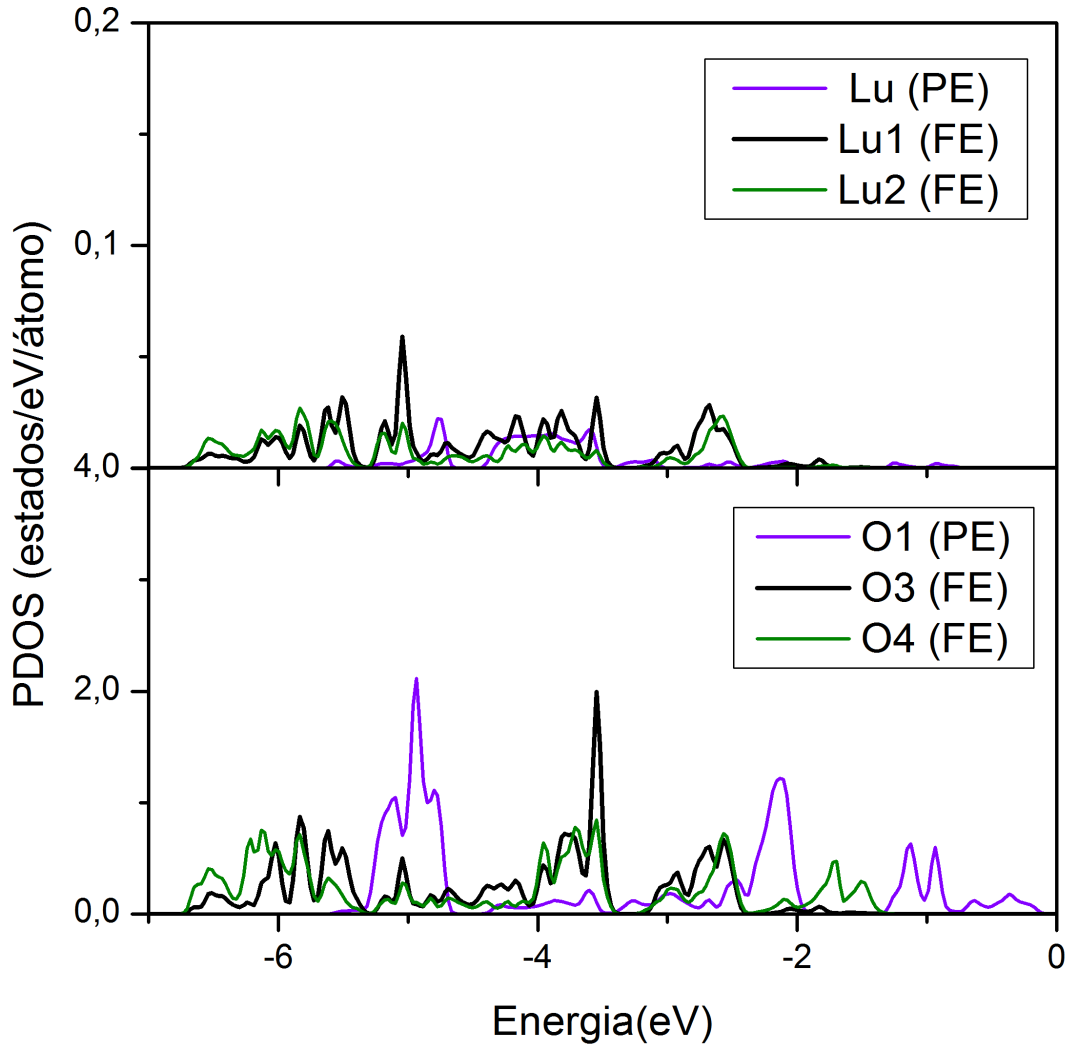


Figura 5.3 – PDOS dos Lu e O das estruturas PE e FE do h-LMO com aproximação NM. Foram exibidos apenas os estados  $d_{z^2}$ .

De acordo com a figura acima, a população eletrônica dos estados  $4d_{z^2}$  do Lu, aumentou após a transição da fase PE para FE. As variações foram de  $0,0185e$  (Lu) para  $0,0476e$  (Lu1) e  $0,0352e$  (Lu2). O mesmo ocorreu com a aproximação AFM, sendo que, neste caso, a população variou de  $0,0214e$  (Lu) para  $0,0496e$  (Lu1) e  $0,0360e$  (Lu2). Portanto, como os estados  $4d_{z^2}$  (praticamente vazios) dos Lu se misturam com  $p_z$  (ocupados) dos O na fase PE, assim como ocorreu com o h-YMO, estas mudanças sinalizam um aumento da hibridização nas ligações Lu-O, sendo maior para Lu1-O3, que também foi verificada em um trabalho experimental [37]. Isto, do mesmo modo, foi o primeiro indício, em nossos estudos, de um mecanismo de rehibridização como causa da distorção ferroelétrica do h-LMO. Desta

maneira, o modelo “ $d^0$ -ness” do Lu também foi considerado para este caso, o que já era de se esperar pelas similaridades entre os dois compostos estudados.

Embora o pico mais proeminente do estado  $4d_{z^2}$  do Y na banda de valência tenha se apresentado maior do que o do Lu, a população de  $4d_{z^2}$  deste em toda a faixa, aumentou mais do que no caso do Y. Enquanto para o primeiro foi em torno de 61%, para o segundo foi de 56%. Isto aponta para que a hibridização na ligação Lu-O seja um pouco mais forte do que na Y-O.

A razão pela qual não apresentamos a TDOS e PDOS para o caso AFM-G foi exatamente o fato dela ser similar ao caso NM, levando às mesmas conclusões.

### 5.3.3 Mapa das Densidades Eletrônicas

Os mapas das densidades eletrônicas de valência para o caso NM são exibidos abaixo:

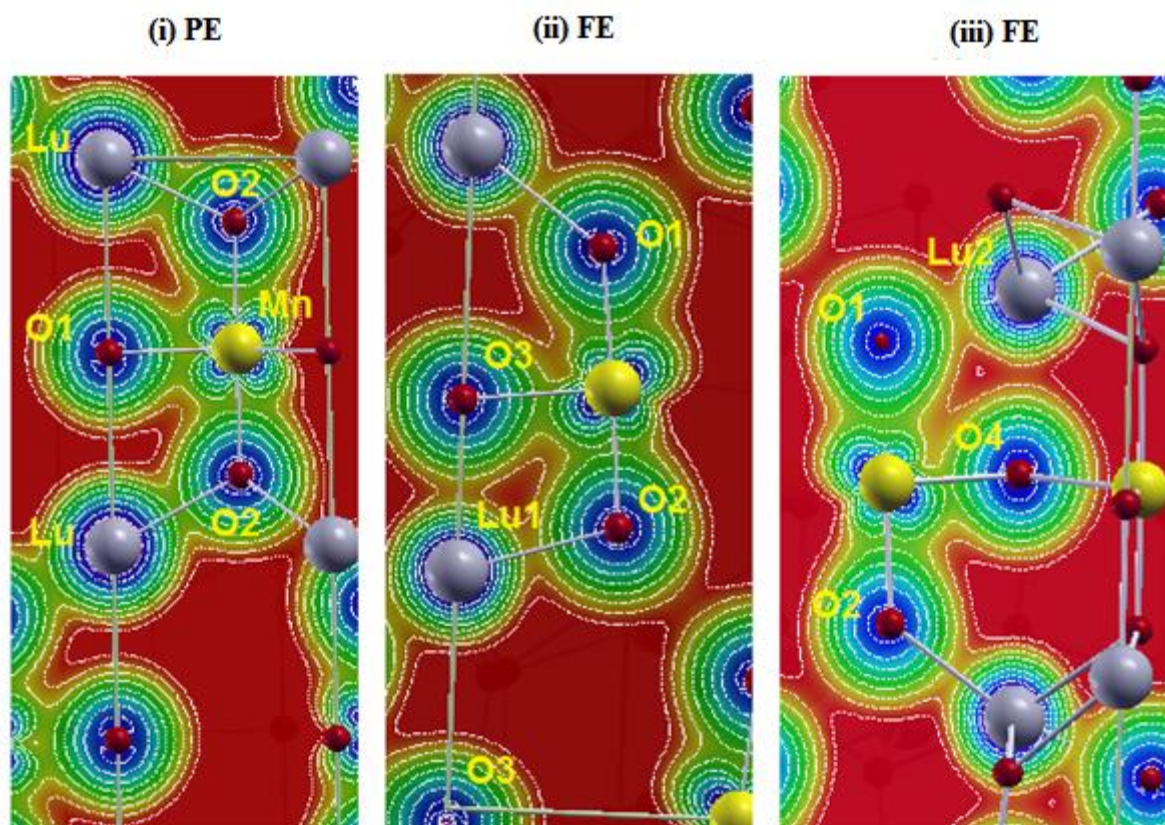


Figura 5.4 – Mapas das densidades eletrônicas de valência das estruturas (i) PE e (ii)-(iii) FE do  $h$ -LMO com aproximação NM. Os planos destacados são aqueles que, preferivelmente, contêm ligações ao longo do eixo  $c$ .

Na figura acima é mostrado que as  $\rho_b$  das ligações Mn-O e Lu-O2 não devem variar muito com a transição de fase. Por outro lado, elas devem aumentar consideravelmente para Lu-O1, sendo que parece ser em grau maior para Lu1-O3 do que Lu2-O4, da fase FE. São resultados que estão em conformidade com a PDOS, Fig. 5.3, além de novamente se casarem com aqueles obtidos para o h-YMO.

Segue a tabela com os resultados:

*Tabela 5.3 – Ligações químicas em h-LMO, com aproximação NM, avaliadas qualitativamente por meio do mapa das densidades eletrônicas.*

PE			FE		
Ligações	$d$ (Å)	$\rho_b \left( \frac{e}{\text{Å}^3} \right)$	Ligações	$d$ (Å)	$\rho_b \left( \frac{e}{\text{Å}^3} \right)$
Mn – O1 (x3)	1,976	alta	Mn – O3 (x1)	2,030	alta
			Mn – O4 (x2)	1,974	alta
Mn – O2 (x2)	1,900	alta	Mn – O1 (x1)	1,892	alta
			Mn – O2 (x1)	1,879	alta
Lu – O1 (x2)	2,900	baixa	Lu1 – O3 (x1)	2,305	maior
			Lu1 – O3 (x1)	3,404	menor
			Lu2 – O4 (x1)	2,466	maior
			Lu2 – O4 (x1)	3,242	menor
Lu – O2 (x6)	2,215	alta	Lu1 – O1 (x3)	2,224	alta
			Lu1 – O2 (x3)	2,258	alta
			Lu2 – O1 (x3)	2,210	alta
			Lu2 – O2 (x3)	2,248	alta

A tabela demonstra um completo acordo entre a análise presente e os comprimentos de ligação e, mais uma vez, as mudanças são as mesmas ocorridas com o h-YMO. Portanto, tal análise aponta também para uma rehibridização nas ligações Lu-O ao longo do eixo c como causa do abaixamento da simetria da estrutura cristalina do h-LMO [37], com surgimento de momentos de dipolos elétricos.

### 5.3.4 Análise de Bader

Os resultados da análise quantitativa de Bader para as ligações químicas nas fases PE e FE do composto com aproximação NM são exibidos como segue:

*Tabela 5.4 - Valores quantitativos das densidades eletrônicas nos pontos críticos de ligação,  $\rho_b$ , entre as ligações químicas presentes nas fases PE e FE como um complemento da Tabela 5.3.*

PE				FE			
Ligações	$d$ (Å)	$\rho_b \left( \frac{e}{\text{\AA}^3} \right)$		Ligações	$d$ (Å)	$\rho_b \left( \frac{e}{\text{\AA}^3} \right)$	
		Mapa	Bader			Mapa	Bader
<b>Mn – O1 (x3)</b>	1,976	alta	0,525	<b>Mn – O3 (x1)</b>	2,030	alta	0,551
				<b>Mn – O4 (x2)</b>	1,974	alta	0,615
<b>Mn – O2 (x2)</b>	1,900	alta	0,603	<b>Mn – O1 (x1)</b>	1,892	alta	0,706
				<b>Mn – O2 (x1)</b>	1,879	alta	0,731
<b>Lu – O1 (x2)</b>	2,900	baixa	0,065	<b>Lu1 – O3 (x1)</b>	2,305	maior	0,390
				<b>Lu1 – O3 (x1)</b>	3,404	menor	-
				<b>Lu2 – O4 (x1)</b>	2,466	maior	0,248
				<b>Lu2 – O4 (x1)</b>	3,242	menor	-
<b>Lu – O2 (x6)</b>	2,215	alta	0,480	<b>Lu1 – O1 (x3)</b>	2,224	alta	0,463
				<b>Lu1 – O2 (x3)</b>	2,258	alta	0,432
				<b>Lu2 – O1 (x3)</b>	2,210	alta	0,494
				<b>Lu2 – O2 (x3)</b>	2,248	alta	0,438

A tabela acima exibe fidelidade entre a análise presente, as distâncias interatômicas, as análises da PDOS e do mapa das densidades eletrônicas, assim como também, por similaridade, aqueles resultados apresentados para o h-YMO. As mesmas conclusões foram obtidas para a simulação com aproximação AFM-G. Portanto, não existe nenhum sinal de

deslocamento “off – center” do Mn no centro da bipirâmide em ambas as simulações. Com isto, a causa da distorção ferroelétrica no h-LMO se deve a uma rehibridização nas ligações Lu-O na direção do eixo c [37], descrita pelo mecanismo  $d^0$  – ness do Lu.

Estes resultados quantitativos foram determinantes para avaliarmos a intensidade dos efeitos dos mecanismos de hibridização nas ligações Y-O e Lu-O com a finalidade de compará-los. Na primeira houve uma variação de  $\rho_b$  em torno de 79,3% enquanto que na segunda foi de 84,0%. Isto significa que, de fato, a maior distorção da rede cristalina do h-LMO ocorre devido à hibridização mais forte na ligação Lu-O. Observa-se que a diferença entre as duas variações giram em torno de 5%, o que ocorreu também ao avaliar a PDOS.

Nossos resultados têm mostrado que, do mesmo modo que no caso das perovskitas, tudo indica que o mecanismo de rehibridização como causa da ferroeletricidade se estende para todas as manganitas h-RMO, sendo que quanto menor for o raio de R, maior será a intensidade da hibridização. Contudo, nestes casos ele ocorre entre o cátion R não magnético e seus vizinhos O dos ápices, deslocando-o na direção de c, e não entre o íon magnético Mn e seus vizinhos O, promovendo o chamado deslocamento “off – center” que causa o aparecimento do dipolo elétrico permanente no composto.



## 6 Conclusões e Perspectivas

Empregamos um procedimento, no qual fizemos uma análise da densidade de estados eletrônicos, do mapa das densidades eletrônicas e a análise de Bader para investigar sobre possíveis atividades químicas nos h-RMO ( $R = Y, Lu$ ) como causadoras da distorção ferroelétrica nestes compostos. Para tanto, tratamos os dois sistemas com duas aproximações extremas, a NM e AFM-G, em relação ao estado PM, que é o verdadeiro estado magnético dos referidos compostos em altas temperaturas. Percebemos que os resultados acompanham as mudanças das distâncias interatômicas (conforme esperado) em ambas as análises para ambas as aproximações. Portanto, houve concordância também entre as três diferentes análises em cada caso. As ligações que protagonizaram durante o processo de transição de fase PE-FE foram as de R com um dos O dos seus ápices, nas quais verificamos um aumento das densidades eletrônicas entre estes átomos. Os efeitos térmicos também foram avaliados bem como os gaps dos compostos em questão.

Os efeitos térmicos em ambas as aproximações foram irrelevantes, o que reitera a conveniência da possibilidade de uso da teoria do estado fundamental DFT em cálculos de sistemas previstos em altas temperaturas.

Embora não se tenha um conhecimento experimental, tudo indica que os gaps das fases PE de ambos os compostos seja não nulo e pequeno, em conformidade com os resultados de nossos cálculos. Os da fase FE, também calculados neste trabalho, se aproximam mais do experimental do que os de outros estudos. Além disto, com simulação AFM-G os seus valores foram maiores do que com a NM, por causa dos efeitos de troca redistribuindo os estados.

As ligações Mn-O e suas distâncias interatômicas pouco alteradas, excluem o mecanismo “ $d^0$  –ness” do Mn. Por outro lado, o aumento da densidade eletrônica entre os R e um dos O dos seus ápices, está de acordo com o critério “ $d^0$  –ness” do íon R. Sendo assim, sustentamos (assim como em alguns dos trabalhos anteriores), também, este mecanismo como sendo a causa da ferroeletricidade nos h-RMO. As ligações R1-O3 contribuem mais para a distorção ferroelétrica do que as R2-O4 nestes compostos. Devido ao menor raio de Lu, a polarização elétrica no h-LMO é maior do que no h-YMO.

Uma vez que obtivemos mesmas conclusões para ambas as aproximações (NM e AFM-G), podemos expandi-las para a situação intermediária, a PM. Pois, este é o

verdadeiro estado magnético dos compostos em estudo nas fases PE e FE, nos limites da transição entre estas.

O mecanismo  $d^0$ -ness nas estruturas hexagonais h-RMO estudadas neste trabalho ocorre em relação a R, em vez de Mn como nas perovskitas.

Por fim, temos como perspectiva, concluir o estudo acerca dos compostos  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{LaCrO}_3$  e  $\text{LaMn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ , não apresentado neste trabalho.

## Artigos Publicados

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS **142**, 074703 (2015)



### Structural, bonding, and electronic properties of the hexagonal ferroelectric and paraelectric phases of $\text{LuMnO}_3$ compound: A density functional theory study

A. M. Sousa, W. S. Coutinho, A. F. Lima, and M. V. Lalic<sup>a)</sup>

*Physics Department, Federal University of Sergipe, São Cristóvão 49100-000, Brazil*

(Received 4 September 2014; accepted 28 January 2015; published online 17 February 2015)

Journal of Alloys and Compounds 649 (2015) 285–290



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jalcom>



### Analysis of the Mn–O and Y–O bonds in paraelectric and ferroelectric phase of magnetoelectric $\text{YMnO}_3$ from the first principles calculations



W. Sotero, A.F. Lima, M.V. Lalic<sup>\*</sup>

*Federal University of Sergipe, Physics Department, São Cristóvão, SE 49100-000, Brazil*

## Referências

1. DRONSKOWSKI, R. **Computational Chemistry of Solid State Materials**. 2003.
2. COTTENIER, S. **Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction**. 2004.
3. P. HOHENBERG, W. K. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, 136, 1964.
4. W. KOHN, L. J. S. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, 140, 1965.
5. ROBERT G. PARR, W. Y. **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**. 1989.
6. MARTIN, R. M. **Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods**. 2004.
7. JOHN M. WILLS, M. A. P. A. A. D. O. E. O. G. **Full-Potential Electronic Structure Method**. 2010.
8. WOLFRAM KOCH, M. C. H. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**. 2000.
9. DAVID J. SINGH, L. N. **Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method**. 2006.
10. ANDERSEN, O. K. Linear methods in band theory. **Physical Review B**, 12, 1975. 3060-3083.
11. BADER, R. F. W. **Atoms in Molecules: A Quantum Theory**. Ontario: Clarendon Press • Oxford, 1994.
12. PETER BLAHA, K. S. G. K. H. M. D. K. J. L. **WIEN2k: An Augmented PlaneWave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties**. 2011.
13. MACHADO, K. D. **Teoria do Eletromagnetismo**. UEPG, v. I, 2000.
14. CHO, D.-Y. et al. Ferroelectricity Driven by Y d<sub>0</sub>-ness with Rehybridization in YMnO<sub>3</sub>. **Physical Review Letters**, 2007.
15. ABRAHAM, S. C. Ferroelectricity and structure in the YMnO<sub>3</sub> family. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, B57, 2001. 485- 490.
16. FIEBIG, M. et al. Determination of the Magnetic Symmetry of Hexagonal Manganites by Second Harmonic Generation. **PHYSICAL REVIEW LETTERS**, 84, 2000. 5620-5623.
17. BERTAUT, E. F.; MERCIER, M. STRUCTURE MAGNETIQUE DE YMnO<sub>3</sub>. **PHYSICS LETTERS**, 5, 1963. 27-29.
18. NAN, C.-W. et al. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions. **JOURNAL OF APPLIED PHYSICS**, 103, 2008.
19. LEE, S. et al. Giant magneto-elastic coupling in multiferroic hexagonal manganites. **Nature**, 451, 2008. 805.
20. CHEONG, S.-W.; MOSTOVOY, M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. **Nature Materials**, 6, 2007. 13.
21. HILL, N. A. Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? **Journal of Physical Chemistry B**, 104, 2000. 6694-6709.
22. RAVINDRAN, P. et al. Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in BiFeO<sub>3</sub>. **Physical Review B**, 2006. 224412.
23. COHEN, R. E. Origin of Ferroelectricity in Perovskite Oxides. **Nature**, 358, 1992. 136-138.
24. MUNOZ, A. et al. Magnetic structure of hexagonal RMnO<sub>3</sub> „(R= Y, Sc) : Thermal evolution

- from neutron powder diffraction data. **Physical Review B**, 62, 2000. 9498-9510.
25. FRÖHLICH, D.; LEUTE, S. Nonlinear Optical Spectroscopy of the Two-Order-Parameter Compound YMnO<sub>3</sub>. **PHYSICAL REVIEW LETTERS**, 81, 1998. 3239.
  26. FIEBIG, M. et al. Observation of coupled magnetic and electric domains. **letters to nature**, 419, 2002. 818-820.
  27. FILIPPETTI, A.; HILL, N. A. Coexistence of magnetism and ferroelectricity in perovskites. **Physical Review B**, 2002.
  28. AKEN, B. B. V. et al. The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO<sub>3</sub>. **Nature**, 2004.
  29. LIU, S.-H. et al. Structural transformation and charge transfer induced ferroelectricity and magnetism in annealed YMnO<sub>3</sub>. **AIP Advances**, 2011.
  30. ZHOU, H. D.; DENYSZYN, J. C.; GOODENOUGH, J. B. Effect of Ga doping on the multiferroic properties of RMn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>3</sub> „R=Ho,Y.... **Physical Review B**, 72, 2005. 224401.
  31. GIBBS, A. S.; KNIGHT, K. S.; LIGHTFOOT, P. High-temperature phase transitions of hexagonal YMnO<sub>3</sub>. **Physical Review B**, 83, 2011. 094111.
  32. KIM, J. et al. Y–O hybridization in the ferroelectric transition of YMnO<sub>3</sub>. **Applied Physics Letters**, 95, 2009. 132901.
  33. GHOSH, A. et al. A Raman study of multiferroic LuMnO<sub>3</sub>. **Solid State Sciences**, 11, 2009. 1639–1642.
  34. LIN, M. C. et al. Origin of R-Dependence Dielectric Anomalies in RMnO<sub>3</sub> with R= Y, Ho, Er, Tm, Yb and Lu. **Ferroelectrics**, 380, 2009. 38.
  35. AKEN, B. B. V.; PALSTRA, T. T. M. Influence of magnetic on ferroelectric ordering in LuMnO<sub>3</sub>. **PHYSICAL REVIEW B**, 69, 2004. 134113.
  36. REN, C.-Y. Atomic, electronic, and ferroelectric properties of manganite RMnO<sub>3</sub> (R=Ho,Er,Tm,Lu) in hexagonal and orthorhombic phases. **PHYSICAL REVIEW B**, 79, 2009.
  37. AHN, S.-J. et al. covalent bonding interaction in the ferroelectric LuMnO<sub>3</sub>. **Journal of Applied Physics**, 110, 2011. 084112.
  38. SOUSA, A. M. et al. Structural, bonding, and electronic properties of the hexagonal ferroelectric and paraelectric phases of LuMnO<sub>3</sub> compound: A density functional theory study. **The Journal of Chemical Physics**, 142, 2015. 074703.
  39. ZHONG, C. et al. First-principles studies of the magnetic structure and exchange interactions in the frustrated multiferroic YMnO<sub>3</sub>. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 321, 2009. 1260–1265.
  40. SINGH, D. J. Structure and optical properties of high light output halide scintillators. **Phys. Rev. B**, 82, 2010. 155145.
  41. LIMA, A. F.; DANTAS, J. M.; LALIC, M. V. An ab-initio study of electronic and optical properties of corundum Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped with Sc, Y, Zr, and Nb. **Journal of Applied Physics**, 112, 2012. 093709.
  42. DAVID S. SHOLL, J. A. S. **Density Functional Theory: A Practical Introduction**. 2009.
  43. PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, 77, 1996. 3865-3868.
  44. F. TRAN; BLAHA, P. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a

- Semilocal Exchange-Correlation Potential. **Physical Review Letters**, 102, 2009. 226401.
45. KOLLER, D.; TRAN, F.; BLAHA, P. Improving the modified Becke-Johnson exchange potential. **Physical Review B**, 85, 2012. 155109.
  46. SHALIMOVA, K. V. **Física de Los Semicondutores**. 1975.
  47. CAPELLE, K. **A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory**. 2006.
  48. BECKE, A. D.; JOHNSON, E. R. A simple effective potential for exchange. **THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS**, 124, 2006. 221101.
  49. TALMAN, J. D.; SHADWICK, W. F. Optimized effective atomic central potential. **PHYSICAL REVIEW A**, 14, 1976. 36-40.
  50. BECKE, A. D.; ROUSSEL, M. R. Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model. **PHYSICAL REVIEW A**, 39, 1989. 3761-3767.
  51. N. W. ASHCROFT, N. D. M. **Solid State Physics**. 1976.
  52. FILHO, W. W. **Mecânica Quântica**. 2002.
  53. VICTOR LUAÑA, A. C. E. A. M. P. Ions in crystals: The topology of the electron density in ionic materials.II. The cubic alkali halide perovskites. **Physical Review B**, 55, 1997.
  54. CHÉRIF F. MATTA, R. J. B. **The Quantum Theory of Atoms in Molecules**. Wiley, 2007.
  55. BADER, R. F. W. A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Applcations. **Chemical Review** , 1991.
  56. FILIPPETTI, A.; HILL, N. A. Coexistence of magnetism and ferroelectricity in perovskites. **Physical Review B**, 65, 2002. 195120.
  57. MEDVEDEVA, J. E. et al. The effect of Coulomb correlation and magnetic ordering on the electronic structure of two hexagonal phases of ferroelectromagnetic YMnO<sub>3</sub>. **J. Phys. Condens. Matter**, 12, 2000. 4947–4958.
  58. KATSUFUJI, T. et al. **Phys. Rev. B**, 64 , 2001. 104419.
  59. QIAN, M.; DONG, J.; ZHENG, Q. Electronic structure of the ferroelectromagnet YMnO<sub>3</sub>. **Physics Letters A**, 270, 2000. 96–101.
  60. KRITAYAKIRANA, K.; BERGER, P.; JONES, R. V. **Opt. Commun.**, 1, (1969). 95.
  61. DEGENHARDT, C. et al. Nonlinear optical spectroscopy of electronic transitions in hexagonal manganites. **Appl. Phys. B**, 73, 2001. 139–144.
  62. LEE, S. et al. Direct observation of a coupling between spin, lattice and electric dipole moment in multiferroic YMnO<sub>3</sub>. **PHYSICAL REVIEW B**, 71, 2005. 180413.
  63. JIN, Z. et al. Ultrafast dynamics of the Mn<sup>3+</sup> d-d transition and spin-lattice interaction in YMnO<sub>3</sub> film. **Appl. Phys. Lett.**, 100, 2012. 021106.
  64. SOTERO, W.; LIMA, A. F.; LALIC, M. V. Analysis of the Mn-O and Y-O bonds in paraelectric and ferroelectric phase of magnetoelectric YMnO<sub>3</sub> from the first principles calculations. **Journal of Alloys and Compounds**, 649 , 2015. 285-290.
  65. ZHOU, J.-S.; GOODENOUGH, J. B. Unusual Evolution of the Magnetic Interactions versus Structural Distortions in RMnO<sub>3</sub> Perovskites. **P H Y S I C A L R E V I E W L E T T E R S**, 96, 2006. 247202.
  66. WU, Z.; COHEN, R. E. More accurate generalized gradient approximation for solids. **Physical Review B**, 73, 2006. 235116.
  67. LONKAI, T. et al. Development of the high-temperature phase of hexagonal manganites.

- PHYSICAL REVIEW B**, 69, 2004. 134108.
68. TONG, P. et al. Oxygen displacements and magnetoelectric coupling in LuMnO<sub>3</sub>. **PHYSICAL REVIEW B**, 86, 2012. 094419.
  69. SOUCHKOV, A. B. et al. Exchange Interaction Effects on the Optical Properties of LuMnO<sub>3</sub>. **PHYSICAL REVIEW LETTERS**, 91, 2003. 027203.
  70. LIMA, A. F.; LALIC, M. V. Analysis of Orbital Hybridization in the Magnetoelectric YMnO Crystal From First Principles Calculations. **IEEE Transactions on Magnetecs**, 49, 2013. 4687-4690.
  71. MUNOZ, A. et al. Magnetic structure of hexagonal RMnO<sub>3</sub> „RÄY, Sc...: Thermal evolution from neutron powder diffraction data. **Physical Review B**, 62, 2000. 9498-9510.
  72. DRONSKOWSKI, R. **Computational Chemistry of Solid State Materials**. Wiley-VCH, 2003.